



# Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée

Magali Moeglen

## ► To cite this version:

Magali Moeglen. Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI099 . tel-01278920

**HAL Id: tel-01278920**

**<https://theses.hal.science/tel-01278920>**

Submitted on 25 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie Civil et Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Magali MOEGLÉN**

Thèse dirigée par **Yves WOUTERS**

et encadrée par **Stéphane PERRIN** et **Loïc MARCHETTI**

préparée au sein du **LECA : Laboratoire d'Étude de la Corrosion Aqueuse, DEN/DANS/DPC/SCCME/LECA, CEA Saclay**

et du **Laboratoire SIMaP : Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**

dans l'École Doctorale **I-MEP2 : Ingénierie - Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production**

## Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée

Thèse soutenue publiquement le **6 novembre 2015**,  
devant le jury composé de :

**M. Jean-Pierre CHEVALIER**

Professeur, Conservatoire National des Arts et Métiers, Président

**M. Michel VILASI**

Professeur, Université de Nancy, Rapporteur

**M. Gilles BONNET**

Professeur, Université de la Rochelle, Rapporteur

**Mme Nathalie ENGLER**

Ingénieur d'étude, Areva NP, Examinatrice

**M. Loïc MARCHETTI**

Ingénieur-chercheur, CEA Marcoule, Co-Encadrant

**M. Stéphane PERRIN**

Ingénieur-chercheur, CEA Saclay, Co-Encadrant

**M. Yves WOUTERS**

Professeur, Université Joseph Fourier, Directeur de thèse







## RÉSUMÉ

Les générateurs de vapeur des réacteurs à eau pressurisée (REP) sont constitués d'alliage à base nickel. La surface d'échange associée représente environ 75% de l'aire totale du circuit primaire. Sous l'effet de la corrosion généralisée, des cations nickel sont relâchés dans l'eau de ce circuit. Lorsque ces cations sont exposés au flux neutronique du cœur du réacteur, ils sont activés en éléments radioactifs ( $^{58}\text{Co}$ ). La circulation puis l'incorporation de ces produits de corrosion radioactifs sur les parois du circuit primaire posent alors problème lors des interventions humaines durant les opérations de maintenance.

Le but de l'étude présentée ici est de créer par traitement thermomécanique une couche d'oxyde protectrice qui limite fortement le relâchement des cations nickel. L'influence de paramètres tels que la composition de l'atmosphère gazeuse lors du traitement thermique et l'état de surface initial de l'alliage considéré (laminage et rugosité de surface) a été étudiée. Les résultats présentés sont obtenus sur un alliage 690 oxydé à 700 °C sous deux atmosphères gazeuses de pressions partielles en oxygène ( $P(\text{O}_2)$ ) différentes.

L'étude des cinétiques d'oxydation par analyse thermogravimétrique (ATG), met en avant une cinétique parabolique peu dépendante de la  $P(\text{O}_2)$ . Un laminage de 20% n'affecte pas la cinétique d'oxydation alors qu'un laminage de 40% et une rugosité de surface plus forte sont responsables d'une prise de masse plus importante. Un marquage à l'or permet de déterminer que la croissance de la couche est majoritairement cationique. L'aspect général de la surface des échantillons oxydés observé par microscopie électronique à balayage (MEB) est similaire quelle que soit la  $P(\text{O}_2)$  : une couche d'oxyde continue d'aspect nanostructuré riche en chrome avec oxydation préférentielle du chrome le long des joints de grains de l'alliage sous-jacent. La spectroscopie de photoélectrons-X (XPS), la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) et la diffraction des rayons-X (DRX) mettent en évidence la croissance d'une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et la présence à l'interface gaz/oxyde de cristallites avec une cristallographie de type spinelle. Pour une faible  $P(\text{O}_2)$  (de  $1 \cdot 10^{-6}$  à  $5 \cdot 10^{-6}$  bar) cette partie externe est riche en manganèse ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) alors que des cristallites riches en manganèse, chrome, nickel et en fer viennent s'intégrer dans cette configuration lors d'oxydations sous une  $P(\text{O}_2)$  plus élevée (0,2 bar).

L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer des conditions de prétraitement sur l'alliage 690. Des échantillons ainsi traités sont testés en milieu primaire simulé et leur relâchement en nickel montre une nette baisse par rapport à des échantillons non traités thermiquement.

## ABSTRACT

Steam generator tubes in pressurized water reactors (PWR) are made of nickel based alloy and represent nearly 75% of the primary coolant loop surface. Due to generalized corrosion phenomena, nickel cations are released in the primary loop water. After neutron flux exposure in the reactor core, nickel cations can turn into radioactive products, such as  $^{58}\text{Co}$ . If carried through the circuit, these radioactive products precipitate and contaminate the loop, making maintenance more difficult.

The present study goal is to form a very protective scale on the Alloy 690 surface by a pre-oxidation treatment performed at 700 °C. The impact of different parameters such as oxygen partial pressures of the gas used during high temperature oxidation (low  $P(\text{O}_2)=10^{-6}$  bar or high  $P(\text{O}_2)=0.2$  bar) and the initial surface state of the sample (cold-worked or surface roughness) is studied. To minimize nickel cation release, the scale obtained must be continuous, homogeneous, rich in chromium and nickel free. The oxidation kinetics, studied using thermogravimetric analysis (TGA), show the existence of parabolic law independent of  $P(\text{O}_2)$ . The sample's surface aspect, observed using scanning electron microscopy (SEM), is similar for all  $P(\text{O}_2)$ . Top views show a preferential chromium oxidation along the grain boundaries and the formation of a chromium rich oxide scale, confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and glow discharge optical emission spectrometry (GDOES); cross sectional views of the material exhibit holes beneath the oxide corresponding with the alloy's grain boundaries. The latter observation and an inert marking test with gold plots suggest a cationic growth of the oxide scale. X-ray diffraction (XRD) indicates the presence of chromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) for low and high  $P(\text{O}_2)$ . For low  $P(\text{O}_2)$ , a Mn and Cr spinel is observed near the outer surface. For higher  $P(\text{O}_2)$ , a similar spinel layer is made up of Ni, Fe, Mn and Cr.

Pretreatment conditions set to be applied on alloy 690 can be proposed thanks to the data collected. Samples, pretreated that way, are tested in simulated primary medium water and their nickel release is clearly cropping compared to non-thermally-treated samples.

## Remerciements

UNE thèse c'est tellement trop génial que la Terre entière devrait en être... Mais certains avaient visiblement autre chose à faire : tant pis pour eux ! Pour les autres...

En premier lieu, mes remerciements les plus sincères vont aux membres du jury qui ont accepté de prendre le temps de lire ce manuscrit et de venir participer à la soutenance : Jean-Pierre Chevalier pour avoir présidé ma soutenance, Gilles Bonnet et Michel Vilasi pour avoir décortiqué mon manuscrit et rapporté mes travaux et enfin, merci à Nathalie Engler qui représentait Areva, partenaire indispensable lors de cette thèse.

Mes plus vifs remerciements à Yves Wouters, directeur de thèse qui mérite la légion d'honneur des électrochimistes (voire la création d'une telle distinction pour l'occasion). Un grand merci à Stéphane Perrin pour m'avoir encadré et avoir continué à me consacrer du temps malgré de nouvelles responsabilités. Un merci méridional *avè l'assent* à Loïc Marchetti qui a su rester très agréablement présent et toujours disponible malgré la distance et l'injustice météorologique imputables à sa mutation. Nos échanges et nos discussions m'auront été précieux.

Je tiens à remercier l'équipe d'Areva Le Creusot : Marc Foucault, Charles Brussieux et Flory-Anne Barreda. Le chapitre sept de cette thèse leur doit énormément.

Ma plus profonde reconnaissance aux gens des analyses. Des pans entiers de ces travaux auraient été impossibles sans leur contribution : Michel Tabarant pour la SDL, Clara Desgranges pour les thermobalances, Cécile Blanc pour la DRX, Ludovic Couture et Karine Rousseau pour leurs analyses MET et enfin, Frédéric Miserque pour l'XPS.

Merci aux membres du SCCME (Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement) pour leur accueil et les soirées/conférences/journées/heures de travail passées ensemble. Utiliser les équipements du laboratoire voisin a été une superbe opportunité pour moi de toucher du doigt les interactions possibles entre personnes passionnées par leur travail et non par leur appartenance administrative. Un merci tout professionnel à celles et ceux qui ont bien voulu me consacrer du temps et répondre patiemment à mes questions pas toujours géniales pour m'apprendre à extirper les secrets d'un MEB-FEG (Daniel, Thierry, Marie et Kevin), polir des échantillons sans morceaux de doigts (Marie), faire des dépôts cathodiques ciblés (Bogdan, Christian et Marie), dompter une thermobalance (Clara et Sidonie) et surtout manipuler et mettre en place des bouteilles de gaz plus grandes et plus lourdes que moi (même vides !) (un peu tous ceux qui passaient dans le coin). Citer tout le monde serait aussi fastidieux qu'inutile (sans compter le risque d'oublier des gens et de les vexer), ainsi donc si nous avons passé du bon temps ensemble, je m'en souviens et c'est ça qui a compté pour mon moral au quotidien ! Pensée particulière pour les petits jeunes du LECNA et les *geek break* avec Philippe.

Un merci multi-partite sans clivage concurrentiel aux gens de la SFEN-JG : Alex, Clément, Martin, Sophie, Benjamin, Charles, Juan (parti trop tôt un certain vendredi 13) et Fadhel pour ne citer qu'eux. Le partage des points de vue EDF, Areva et bien d'autres, sous forme d'échanges informels s'est toujours révélé très instructif !

Rien n'aurait été pareil sans Lucille et l'aide pratique et bibliographique (avec approches philosophique, critique, existentielle et malgré tout pragmatique!!!) qu'elle m'a apportée. Le soutien dans nos échanges avec Areva, les aventures de nos chers petits et nos interminables discussions furent un heureux rapprochement. La coïncidence de nos soutenance n'en est que la conclusion logique.

Méga dédicace à Mylène : meilleure secrétaire de service de l'univers! \m/ (> . <) \m/ *Metal Powaaaaa!!!*.  
Quand on est d'accord sur tout on s'ennuie, mais être raccord sur l'essentiel c'est parfait !

Merci à tous les gens de la modélisation (Olivier, Thomas, Nikos, Cristian et Christian) qui m'ont donné l'envie puis (et le lien temporel est important) les moyens d'utiliser L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. Ils ont essuyé mes insultes et éclats de voix (même à des heures que la morale réproouve) en m'accordant quand même un temps et une patience aussi précieux qu'appréciés. La victoire des pingouins est en marche (impériale?) mais il faut savoir être patients...

C'est quand on en a vraiment besoin que l'on peut se reposer sur ses potes, et j'ai eu un lit digne d'un hôtel 100 000 étoiles! Merci à tous :

Matthieu, mon phare dans cet océan déchaîné; son rôle est de loin le plus important de cette aventure.

Fred pour m'avoir soutenu du début à la fin de nos thèses.

Guillaume pour avoir assuré mon réveil si souvent dans le car E5 et pour nos irremplaçables discussions.

Matthieu, Mei-Lin, Nikos et Olivier pour m'avoir maintenue éveillée tout au long des journées.

Mes CDD/I avec ou sans CNE pour s'assurer qu'il faille me réveiller le lendemain.

Jean grâce à qui je sais que les vampires existent et les bonnes souris aussi.

Un certain buisson-millilitre-nuage-batman-chaton pour sa présence malgré des circonstances pas simples.

Clément, Shorbock, MB, Filip, Thomas et Stéphane pour nos promenades.

Kenyan dont le souvenir m'a accompagné chaque jour de mes recherches.

L'équipe de Songe Mensonge pour leur bonne humeur et les jolies heures de tournage partagées.

La compagnie du déluge, le gang des oreilles pointues, un certain groupe d'Areva (Benjamin, Marc, Romain, Adrien, Pierre-Yves, Simon, Charaf) et l'ANTRE pour les excellents, souvent douloureux, parfois mortels mais toujours grandioses moments partagés.

D'une façon générale, tous les gens qui m'ont accompagnée, aidée, subie, éclairée, tuée, secourue, divertie, nourrie, choquée [*insérez ici le participe passé de votre choix au féminin singulier*] dans mes activités diverses.

Enfin, le soutien matériel est indispensable. Ainsi donc, mon profond respect et toute ma gratitude pour :

Les ténèbres, le silence, le Grand Réseau du Songe et ses petites sœurs, les jeux, les dés, les ustensiles de cuisine... Ils m'ont permis de rester zen.

Corrosion dont le soutien fut entier malgré quelques fausses notes. Certains iraient jusqu'à parler d'acharnement thérapeutique, mais nos interactions ont rythmé ma vie quotidienne au bureau et à la maison.

Des petits bouts de la planète Terre. Une portion de Japon qui m'a offert un asile bienvenu pour prendre des vacances, hélas trop courtes, et surtout pour revoir Marine, Michelle, Kenyan, Wang, Junya-san, Yasuda-san et bien d'autres. Il me faut également adresser un merci géographique à tous les gens (et les endroits par extension) qui m'ont hébergé pendant ma looooongue rédaction : Olivier (dans ces deux appartements!), Thomas, Matthieu, Marie L., ma sœur (dans ses deux maisons!), Fred, l'Atelier des Flammes Noires, ma mère, mon père, ma grand-mère, le banc arrondi à l'angle de la rue Brançon et de la rue des Morillons et l'Eurostar n°09028 pour se contraindre aux principaux.

Les oreilles de mes voisins de bureau successifs pour avoir supporté les miaulements, musiques et autres manifestations sonores intempestives de ma présence. Ce qui ne tue pas rend plus fort : de rien pour vous avoir rendus invulnérables!

La musique et de quoi l'écouter sans invitation systématique d'un orchestre. La fin de ces remerciements approchant, il me semble indispensable de fredonner (aussi juste que je le peux, donc à l'écrit c'est bien) un grand merci musical à Iron Maiden, Epica, Lordi, Apocalyptica, Bon Jovi, Oldelaf, JbX, Pen of Chaos, Aurelio Voltaire (et j'en oublie beaucoup!) pour ces nombreuses heures passer à polir/découper/observer les échantillons et Vol-de-Mourir avec ou sans chorégraphie mais toujours en musique!

Les gens responsables de l'invention du papier, de l'encre, de l'imprimerie, du téléphone, des ordinateurs et plus récemment d'Internet... Il faut reconnaître que ça rend fièrement service au quotidien d'une thésarde!

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Contexte de l'étude</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>6</b>
2.1	Nature et structure des couches d'oxyde formées en milieu primaire des REP sur les alliages base nickel . . . . .	7
2.1.1	Généralités sur le milieu primaire et couche duplex . . . . .	7
2.1.2	Description de la partie externe de la couche obtenue en milieu primaire . . . . .	8
2.1.3	Description de la partie interne de la couche obtenue en milieu primaire . . . . .	10
2.1.4	Effet de l'état de surface . . . . .	12
2.2	Diffusion du nickel dans les oxydes riches en chrome . . . . .	13
2.3	Oxydation gazeuse à haute température . . . . .	15
2.3.1	Oxydations du nickel et du chrome purs . . . . .	15
2.3.2	Oxydation haute température des alliages chromino-formeurs à base nickel . . . . .	17
2.3.2.1	Teneur en chrome : pourcentage minimal et appauvrissement . . . . .	17
2.3.2.2	Morphologie et établissement de la couche . . . . .	18
2.3.2.3	Préparation de surface et microstructure du substrat . . . . .	23
2.4	Utilisation de prétraitements pour limiter le relâchement du nickel en milieu primaire . . . . .	25
2.5	Conclusions de l'étude documentaire et démarche adoptée . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Matériau et Méthodes</b>	<b>30</b>
3.1	Matériau . . . . .	30
3.2	Préparation des échantillons . . . . .	35
3.2.1	Polissage . . . . .	35
3.2.2	Caractérisation de l'état de surface initial . . . . .	36
3.2.2.1	État de surface des échantillons polis miroir avant oxydation . . . . .	36
3.2.2.2	Échantillons destinés à étudier l'effet de l'écrouissage sur l'oxydation . . . . .	37
3.2.3	Échantillons destinés à étudier l'effet de la rugosité sur l'oxydation . . . . .	38
3.3	Conditions d'oxydation . . . . .	39
3.4	Méthodes de caractérisation utilisées . . . . .	40
3.4.1	MEB : microscopie électronique à balayage . . . . .	41
3.4.2	MET : microscopie électronique en transmission . . . . .	44
3.4.3	SDL : spectrométrie à décharge lumineuse . . . . .	45
3.4.4	XPS : spectrométrie de photoémission à rayons-X . . . . .	46
3.4.5	DRX : diffraction des rayons-X . . . . .	47
3.4.6	PEC : photoélectrochimie . . . . .	48
3.4.6.1	Matériel et conditions utilisés en photoélectrochimie . . . . .	48
3.4.6.2	Généralités sur les semi-conducteurs et les structures de bandes . . . . .	50
3.4.6.3	Principe de la photélectrochimie . . . . .	51
3.4.7	Principe de la thermogravimétrie et description d'une thermobalance . . . . .	53
3.4.7.1	Principe général de la thermogravimétrie . . . . .	53
3.4.7.2	Présentation et rôles des différentes parties d'une thermobalance . . . . .	53
3.4.7.3	Conditions d'oxydation en thermobalance . . . . .	55
3.4.7.4	Sonde Setnag . . . . .	55

<b>4</b>	<b>Thermogravimétrie et cinétique</b>	<b>59</b>
4.1	Exploitation des résultats	59
4.1.1	Correction et représentation des courbes de thermogravimétrie	59
4.1.2	Répétabilité et reproductibilité ou précision des mesures effectuées	64
4.2	Influence des différents paramètres de l'étude	67
4.2.1	Influence de la $P(O_2)$	67
4.2.2	Description mathématique de la cinétique d'oxydation	68
4.2.2.1	Présentation des lois paraboliques	68
4.2.2.2	Ajustements cinétiques à l'aide de lois paraboliques	69
4.2.2.2.a	Ajustement avec la loi parabolique complète	69
4.2.2.2.b	Ajustement avec la loi parabolique "simple"	71
4.2.2.2.c	Comparaison des deux ajustements	74
4.2.3	Influence du laminage	76
4.2.4	Influence de la rugosité	78
4.3	Conclusion quant à la cinétique d'oxydation de l'alliage 690	80
<b>5</b>	<b>Caractérisation des couches d'oxyde formées sur l'alliage 690 après traitement thermique</b>	<b>81</b>
5.1	Morphologie de surface des couches d'oxyde	82
5.1.1	Effet de la $P(O_2)$	82
5.1.2	Effet de la durée d'oxydation	85
5.1.3	Effet de l'état de surface	87
5.2	Observation des couches d'oxyde en coupes transverses	91
5.2.1	Effet de la $P(O_2)$	91
5.2.2	Effet de la durée d'oxydation	98
5.2.3	Effet de l'état de surface	101
5.3	Conclusions morphologiques	106
5.4	Composition élémentaire	107
5.4.1	Oxydes solides à base d'éléments majeurs et mineurs	107
5.4.2	Effet de la $P(O_2)$	111
5.4.3	Effet de la durée d'oxydation	118
5.4.4	Effet de l'état de surface	123
5.4.5	Résumé sur la composition des couches d'oxyde formées	126
5.5	Étude de la structure cristallographique des couches d'oxyde	126
5.5.1	Effet de la $P(O_2)$	126
5.5.2	Effet de la durée d'oxydation	130
5.6	Conclusion des caractérisations	133
<b>6</b>	<b>Étude expérimentale du mécanisme d'oxydation</b>	<b>135</b>
6.1	Étude du mécanisme de croissance des couches d'oxyde	135
6.1.1	Étude du sens de croissance des couches d'oxyde	136
6.1.1.1	Principe du marquage à l'or	136
6.1.1.2	Mise en place des dépôts métalliques	137
6.1.1.3	Influence du marquage à l'or sur la morphologie de la couche d'oxyde formée	137
6.1.1.4	Localisation de l'or dans les échantillons oxydés	138
6.1.2	Étude de la semi-conduction des couches d'oxyde	142
6.1.2.1	Caractérisation photoélectrochimique d'échantillons oxydés sous faible $P(O_2)$	142
6.1.2.1.a	Cas des échantillons polis miroir	142
6.1.2.1.b	Effet de l'état de surface	147
6.1.2.2	Effet de la $P(O_2)$	148
6.1.2.2.a	Cas d'une oxydation d'environ 300 h	148
6.1.2.2.b	Effet de la durée d'oxydation sous forte $P(O_2)$	152
6.1.2.3	Diagramme de prédominance des défauts	154
6.1.2.3.a	Le défaut ponctuel majoritaire est un chrome interstitiel	154
6.1.2.3.b	Le défaut ponctuel majoritaire est une lacune de chrome	155
6.1.2.3.c	Établissement d'un diagramme de Prédominance	155
6.2	Rôle de la $P(O_2)$ sur la composition de la couche d'oxyde	156

6.2.1	Rôle de la dissociation du dioxygène sur la croissance des couches d'oxyde . . . . .	156
6.2.1.1	Diminution de la dissociation surfacique de $O_2$ . . . . .	157
6.2.1.2	Augmentation de la dissociation surfacique de $O_2$ . . . . .	158
6.2.2	Influence des marqueurs Au et Ru sur la cinétique d'oxydation . . . . .	161
6.2.2.1	Effet du marquage à l'or . . . . .	161
6.2.2.2	Effet du marquage au ruthénium . . . . .	164
6.2.3	Rôle du transitoire en température sur la croissance des couches d'oxyde . . . . .	165
6.3	Bilan et proposition de mécanisme . . . . .	168
6.3.1	Bilan des informations collectées . . . . .	168
6.3.2	Proposition de mécanisme d'oxydation pour l'alliage 690 . . . . .	169
6.3.2.1	Cas 1 : formation de chromine sur l'alliage 690 à faible $P(O_2)$ . . . . .	170
6.3.2.2	Cas 2 : formation de chromine sur l'alliage 690 à forte $P(O_2)$ . . . . .	170
6.3.2.3	Cas 3 : formation de spinelle sur l'alliage 690 à faible ou forte $P(O_2)$ . . . . .	171
<b>7</b>	<b>Première évaluation de l'efficacité du prétraitement vis-à-vis du relâchement en milieu primaire</b>	<b>172</b>
7.1	Prétraitement appliqué . . . . .	172
7.1.1	Choix du prétraitement . . . . .	172
7.1.2	Préparation et traitement des éprouvettes . . . . .	173
7.1.2.1	Dimensions des éprouvettes et état de surface . . . . .	173
7.1.2.2	Paramètres du prétraitement . . . . .	173
7.2	Conditions du test de relâchement . . . . .	174
7.3	Comportement de la couche d'oxyde en milieu primaire . . . . .	176
7.3.1	Morphologie de surface . . . . .	176
7.3.2	Composition de la couche . . . . .	178
7.3.3	Relâchement du nickel . . . . .	182
<b>8</b>	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>185</b>
8.1	Conclusion . . . . .	185
8.2	Perspectives . . . . .	188
<b>9</b>	<b>Annexes</b>	<b>196</b>
9.1	Méthode d'enrobage des échantillons oxydés pour observation en coupes transverses . . . . .	196
9.2	Protocole et artefacts de mesure en thermogravimétrie . . . . .	198
9.3	Du rôle primordial de la stabilisation en thermogravimétrie . . . . .	200
9.4	Démonstration de la loi parabolique complète . . . . .	202
9.4.1	Sans oxyde natif . . . . .	202
9.4.2	Oxyde déjà présent au début de l'oxydation isotherme . . . . .	204
9.4.3	Résumé . . . . .	205
9.5	Correspondances entre mesures d'épaisseur obtenues par différentes méthodes . . . . .	206
9.6	Caractérisations photoélectrochimiques supplémentaires . . . . .	207
9.6.1	Échantillon laminé 40%, poli 1200, oxydé 275 h sous faible $P(O_2)$ . . . . .	207
9.6.2	Échantillon poli miroir, oxydé 68 h sous forte $P(O_2)$ . . . . .	208

# Introduction

DEPUIS près de 5000 ans les métaux ne cessent de fasciner l'homme et permettent la réalisation de nombreux ouvrages. Le développement des méthodes d'élaboration et le recours à des procédés de plus en plus spécifiques ont permis au fil des siècles de relever de nouveaux défis technologiques. C'est toujours dans cette optique que la métallurgie constitue aujourd'hui un champ de recherches aussi bien théoriques qu'industrielles.

La corrosion constitue à ce titre une branche particulièrement exploitée de l'étude des métaux. En permettant de comprendre, voire de prédire, leur comportement vis-à-vis d'un environnement plus ou moins agressif, la corrosion fait office de pilier technologique dans le choix d'un matériau, sa composition ou encore ses dimensions.

La présente étude vise à limiter la dégradation d'éléments de structure constitutifs des centrales nucléaires, les générateurs de vapeur (GV), en tirant partie des phénomènes de corrosion inéluctables qui prennent place à leur surface lorsqu'ils sont exposés à un environnement oxydant. La corrosion des métaux et alliages dits passivables, comme les alliages à base nickel utilisés pour la fabrication des GV, conduit à la formation d'une couche d'oxyde qui ralentit d'autant plus le phénomène de corrosion lui ayant donné naissance qu'elle isole l'alliage de l'environnement agressif auquel il est exposé. Dès lors, connaître la nature et la structure de cette couche ainsi que les mécanismes à l'origine de son édification peut permettre de contrôler sa formation et ses propriétés dans l'objectif d'améliorer ses capacités de protection vis-à-vis d'un phénomène de corrosion ciblé. C'est dans l'objectif d'explorer cette possibilité qu'on a été conduits les travaux qui vont être présentés par la suite.

Le premier chapitre permettra de définir le contexte de cette étude : le fonctionnement d'un générateur de vapeur au sein d'un réacteur à eau pressurisée et certains phénomènes de dégradation associés. Une partie de la terminologie ainsi que les principaux enjeux seront abordés.



Le deuxième chapitre dresse un état de l'art. Le comportement de l'alliage métallique étudié dans son milieu d'utilisation et les principales implications de ce comportement seront présentées. La démarche établie à la fin de ce chapitre guidera le reste de l'étude.

La partie technique de ce rapport constituera le chapitre trois. Le matériau utilisé sera présenté, les conditions de travail seront expliquées. La liste des méthodes de caractérisations exploitées dans ces travaux s'étoffera du principe de chaque méthode et des conditions d'utilisation dans le contexte de cette thèse.

Le chapitre quatre dévoilera les résultats acquis au fur et à mesure de l'oxydation des échantillons. Les premiers résultats concerneront la cinétique d'oxydation. Quelques ajustements mathématiques et l'effet des paramètres de l'étude s'y trouvent expliqués.

La majorité des caractérisations est rassemblée dans le chapitre cinq. L'effet des divers paramètres est discuté selon différents points de vue : morphologie de surface, en coupe, nature de la couche d'oxyde et étude de la cristallographie.

L'établissement d'un mécanisme d'oxydation fait l'objet du chapitre six. Les détails pratiques des expérimentations dédiées à cette partie de l'étude seront présentés et suivis de leur résultats. Différents mécanismes d'oxydation concluront ce chapitre.

Le septième chapitre constitue la mise en pratique de l'étude *théorique* qui aura précédé. Les performances d'un pré-traitement, choisi en fonction des résultats des chapitres précédents et comparé à une référence non-traitée, seront testées dans un dispositif dédié.

Enfin, le huitième chapitre résumera les résultats les plus marquants de ces travaux. La fin de ce chapitre ouvrira sur des perspectives qui restent à explorer.

#### Petit avant-propos

Des petits encadrés résumeront les points clés à retenir de chaque partie de l'étude.

Lorsqu'un grandissement est indiqué sur les images (notamment les images MEB) il s'agit du grandissement utilisé initialement lors de la prise de vue. L'ajustement de la taille des images pour les besoins de ce rapport le modifiant légèrement, ce grandissement n'est donné qu'à titre indicatif ; pour effectuer mesures et autres comparaisons, l'utilisation des barres d'échelle permet de s'affranchir des conditions de mise en page utilisées.

La source des résultats issus de travaux antérieurs est systématiquement signalée dans la légende des figures ou des tableaux concernés. L'absence d'une telle désignation indique l'originalité du résultat.

Des remarques ou commentaires concernant ce travail peuvent être adressés à :

**moeglen.these.2015@gmail.com**

# Chapitre 1

## Contexte de l'étude

*Books and movies are never finished, only surrendered.  
Les livres et les films ne sont jamais terminés, seulement  
abandonnés.  
Interviewed on : The Night Eternal*

Chuck HOGAN

Le principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée (REP) est le suivant : l'énergie libérée par la fission des noyaux des atomes d'uranium au niveau du cœur du réacteur chauffe l'eau d'un premier circuit (visible en jaune et orange sur la [figure 1.1](#)) qui, par l'intermédiaire d'un générateur de vapeur (GV), chauffe l'eau d'un second circuit indépendant (représenté en vert sur la [figure 1.1](#)) et la transforme en vapeur. Cette vapeur sous pression permet de faire tourner une turbine et produit de l'électricité via un alternateur. Il y a plusieurs GV dans un REP ; les centrales 900 MW comportent trois GV et les centrales 1300 MW, N4 et EPR en ont quatre [Martin Cabanas, 2010; Girard, 2012].

Les tubes de GV, intermédiaires de l'échange de chaleur, sont donc en contact avec le milieu primaire à l'intérieur des tubes et le milieu secondaire à l'extérieur des tubes comme le montre la [figure 1.1](#). Cette étude s'intéresse au côté primaire c'est-à-dire à la surface interne des tubes du GV, en contact avec l'eau qui transite par le cœur du réacteur.

Le milieu primaire est un milieu aqueux contenant du bore (10 à 3000 ppm introduit sous forme de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), du lithium (0 à 5 ppm introduit sous forme de  $\text{LiOH}$ ) et de l'hydrogène dissous (1 à 35  $\text{cm}^3/\text{kg}$ ) utilisés respectivement pour contrôler la quantité de neutrons produits par la réaction nucléaire, maintenir le pH du milieu primaire aux alentours de 7 et limiter les radicaux issus de la radiolyse de l'eau contrôlant ainsi le potentiel oxydo-réducteur et limitant la quantité de  $\text{O}_2$  dissout ( $< 0,015$  ppm) [Deleume, 2007; Marchetti-Sillans, 2007; Laghoutaris,

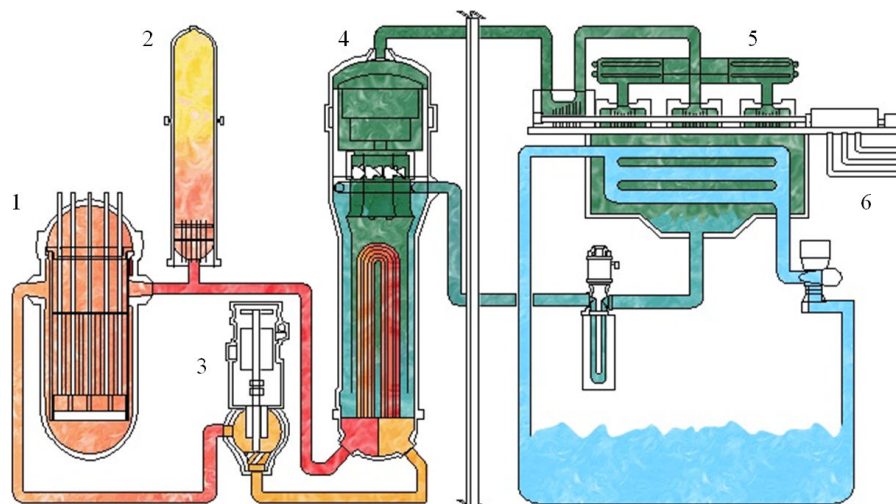


FIGURE 1.1 – Schéma d'un REP présentant les différents circuits impliqués dans la production d'énergie. en jaune et orange le circuit primaire; en vert le circuit secondaire et en bleu le circuit de refroidissement.

Détails des éléments : 1 : cuve du réacteur; 2 : pressuriseur; 3 : pompe primaire;  
 4 : générateur de vapeur; 5 : alternateur/générateur; 6 : condenseur. D'après [Laghoutaris, 2009]

2009; Martin Cabanas, 2010]. Lors du fonctionnement d'un REP, cette solution aqueuse est portée à haute température et haute pression (de l'ordre de 285-340 °C et 155 bar [Coppolani et al., 2004; Marchetti-Sillans, 2007; Laghoutaris, 2009]).

Un générateur de vapeur est un ensemble, appelé faisceau, de quelques 3330 tubes cintrés en U, d'une hauteur totale d'environ 20 m et d'un diamètre de 3,5 m pour un poids total sans eau variant de 300 à 440 tonnes [Coppolani et al., 2004; Girard, 2012]. L'aire représentée par un tel dispositif se situe entre 4700 et 7000 m<sup>2</sup> selon la puissance du réacteur (soit la superficie d'un terrain de football). Les GV représentent près des 3/4 de la superficie du circuit primaire [Carrette et al., 2002b; Marchetti-Sillans, 2007].

Les générateurs de vapeur des REP sont constitués d'alliages à base de nickel. Dans les conditions de service d'un REP, la corrosion généralisée de l'alliage, même si elle conduit à la formation d'une couche passive de produits de corrosion [Marchetti-Sillans, 2007], est aussi responsable de la dissolution sous forme de cations métalliques du matériau constitutif des tubes de GV [Martin Cabanas, 2010]. Cette dissolution sélective dans le milieu primaire est appelé relâchement. Le milieu primaire étant exposé à un flux neutronique, certains des éléments relâchés peuvent être activés; c'est notamment le cas du nickel qui est transmuté en cobalt <sup>58</sup>Ni + <sup>1</sup>n  $\longleftrightarrow$  <sup>58</sup>Co + <sup>1</sup>p [Marchetti-Sillans, 2007]. Même si le temps de demi-vie du <sup>58</sup>Co est assez court (71 jours) l'importante quantité de <sup>58</sup>Ni relâchée par les tubes de GV fait de l'élément radioactif transporté sous formes ionique ou particulaire [Martin Cabanas, 2010; Girard, 2012] un contaminant du circuit

primaire particulièrement nocif d'un point de vue dosimétrique [Martin Cabanas, 2010]. Ce cobalt nouvellement créé va alors se déposer tout le long du circuit primaire ; il est responsable à lui seul de près de 30% des doses reçues par les travailleurs [Martin Cabanas, 2010] et le processus global liant corrosion, relâchement, activation et dépôt représente 85% de la contamination du circuit primaire [Carrette et al., 2002b]. Cette radioactivité supplémentaire pose un problème tant au niveau sécurité pour l'exposition radioactive du personnel de maintenance que pour la durée d'arrêt nécessaire aux inspections de maintenance [Bioulac et al., 2004].

Les générateurs de vapeur étaient initialement constitués d'alliage 600 [Bioulac et al., 2004]. Toutefois, des fissurations ont été observées sur les tubes de GV en alliage 600 côté primaire dès 1970 en Allemagne et dès 1980 en France [Bioulac et al., 2004]. Ainsi même si l'alliage 600 présentait des améliorations par rapport à un acier inoxydable (caractéristiques mécaniques élevées, meilleure conductivité thermique et meilleure tenue à la corrosion) il n'était pas encore un candidat idéal [Coppolani et al., 2004]. Son successeur, l'alliage 690, plus riche en chrome<sup>1</sup> présente une très bonne résistance à la corrosion sous contrainte dans une large gamme de milieux aqueux corrosifs et aux hautes températures [Special Metals Corporation, 2009]. L'alliage 690 équipe désormais la majorité des GV en France et à l'étranger [Bioulac et al., 2004; Special Metals Corporation, 2009]. Il est à noter que les tubes à l'intérieur des GV mais aussi d'autres pièces telles que les plaques de partition sont faites de cet alliage [Special Metals Corporation, 2009].

Dans les conditions d'exploitation d'un REP, le phénomène de corrosion dans les GV est inéluctable et dans le cas présent la formation de produits de corrosion crée une couche d'oxyde sur la surface interne des tubes de GV [Marchetti-Sillans, 2007]. Cette couche d'oxyde est la clé de l'étude qui va suivre puisqu'elle met en évidence le fait qu'un produit de corrosion peut adhérer au matériau dont il est issu et en modifier le comportement de surface. Des études précédentes s'étant penchées sur les mécanismes à l'origine de cette formation de couche d'oxyde en milieu primaire [Carrette, 2002; Marchetti-Sillans, 2007; Laghoutaris, 2009; Martin Cabanas, 2010] laissent penser que contrôler la formation de cette couche d'oxyde pourrait permettre de modifier suffisamment le comportement de surface des alliages à base de nickel pour limiter leur relâchement en milieu primaire des REP. C'est donc dans cette optique que le présent travail est réalisé : tirer profit des phénomènes de corrosion et se placer dans les conditions qui orienteront la croissance d'une couche d'oxyde présentant un maximum d'avantages vis-à-vis du relâchement du nickel tout en gardant à l'esprit les contraintes industrielles d'un tel projet.

<sup>1</sup> Avec une teneur similaire en fer (6-11 m.%) l'alliage 690 contient 27-31 m.% de chrome contre 14-17 m.% pour l'alliage 600.

## Chapitre 2

# Bibliographie

La clameur lugubre précédait la terreur de la vision terrible d'une armée de la peur... gigantesque... et horrible... terrifiante et sordide, une armée des ténèbres... dont les vagues de morts, d'esprits et de zombis formaient cet océan de la désolation dont les marées macabres, flux affreux de la mort, semblaient se diriger droit vers Mænder Alkoor !

Dans : *Reflets d'Acide - Épisode 10* La croisée des chemins

JBX

L'ÉTAT de l'art présenté dans ce chapitre se divise en quatre points. Premièrement, les résultats issus d'études antérieures relatives à la corrosion généralisée des alliages base nickel en milieu primaire des REP, et plus particulièrement la nature et la structure de la couche d'oxyde se formant à leur surface seront détaillés. L'objectif de ces travaux étant de limiter le relâchement du nickel inhérent à ce phénomène de corrosion, la partie suivante sera consacrée à la diffusion de cet élément au travers d'oxydes représentatifs de ceux formés lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu primaire. La deuxième partie de cette étude bibliographique permettant de supposer que la chromine constitue une barrière de diffusion efficace vis-à-vis du relâchement du nickel, la troisième partie de cette étude portera sur l'oxydation à haute température des alliages base nickel afin d'évaluer si un traitement de pré-oxydation est susceptible de favoriser la formation d'une couche continue de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Enfin, l'efficacité de ce type de prétraitement face au relâchement du nickel sera abordée dans la dernière partie à partir de deux études publiées sur le sujet.

## 2.1 Nature et structure des couches d'oxyde formées en milieu primaire des REP sur les alliages base nickel

### 2.1.1 Généralités sur le milieu primaire et couche duplex

Les différents enjeux présentés dans le contexte de cette étude sont autant de raisons qui ont motivé, dès la fin des années 50, la réalisation de nombreuses études du comportement en milieu primaire des alliages constitutifs des centrales nucléaires. L'objectif de cette thèse étant de protéger les générateurs de vapeur (GV) de la corrosion généralisée qu'ils subissent au contact du milieu primaire décrit dans le chapitre précédent, ce paragraphe brosse un rapide portrait du comportement de l'alliage 690 en milieu primaire sans traitement de surface initial particulier. Cette partie d'étude bibliographique ne nourrit pas l'ambition d'établir une liste exhaustive de ces différents résultats publiés, mais de plus amples informations peuvent être consultées à partir d'autres sources [Carrette, 2002; Deleume, 2007; Marchetti-Sillans, 2007; Laghoutaris, 2009; Martin Cabanas, 2010]. La corrosion généralisée subie par les matériaux constitutifs des générateurs de vapeur lors de leur exposition au milieu primaire des REP est à l'origine de la croissance d'une couche d'oxyde. Selon l'état de surface initial de l'alliage constituant le GV et les conditions de l'exposition au milieu primaire (le plus souvent simulé) des résultats variés sont rapportés par différents groupes d'étude.

Un comportement général semble émerger de cette importante base de données. La couche d'oxyde obtenue se compose de deux parties : une couche interne, habituellement compacte et protectrice surmontée d'une couche externe discontinue faite de cristallites [Angeliu and Was, 1993; Rives-Gabet, 2001; Carrette et al., 2002b; Carrette, 2002; Marchetti-Sillans, 2007]. Une telle couche est très souvent qualifiée de *duplex*. Cette appellation peut englober différentes notions : une couche d'oxyde peut être *duplex* au niveau de sa morphologie, de sa composition ou de son élaboration c'est-à-dire de son mécanisme de formation. Par exemple Atkinson propose une définition de ce terme imprécis : les couches duplex sont "les couches où un pic interne de  $^{18}\text{O}$  est susceptible d'être détecté après une oxydation séquencée dans du  $^{16}\text{O}$  puis du  $^{18}\text{O}$ " [Atkinson, 1988]. Toutefois, de nombreuses publications n'ayant pas recours à une oxydation séquencée emploient cet adjectif pour décrire des résultats de nature différente, rendant son utilisation particulièrement ambiguë. La description de la couche d'oxyde qui va suivre n'emploie donc pas ce terme et elle se décompose en deux parties correspondant respectivement à la couche externe et à la couche interne (définies ici respectivement comme pauvre et riche en chrome).

Cette description sera suivie d'un paragraphe traitant de l'influence de l'état de surface sur la corrosion en milieu primaire d'un alliage à base nickel riche en chrome.

### 2.1.2 Description de la partie externe de la couche obtenue en milieu primaire

Le teneur en chrome de l'alliage peut être un facteur qui influence fortement la composition de la couche d'oxyde externe obtenue sur un alliage ternaire Ni-Cr-Fe (contenant environ 10% massique de fer).

Delabrouille *et al.* fournissent des observations de la morphologie de la couche obtenue sur différents alliages de ce type. Les tests de corrosion sont effectués en boucle isotherme à 360 °C [Delabrouille et al., 2005b]. La surface d'un alliage contenant 5 ou 10% de chrome apparaît couverte de filaments après un test de 1000 h en milieu primaire<sup>1</sup>, la [figure 2.1a](#) en montre un exemple. Certains de ces filaments sont riches en nickel et d'autre sont riches en nickel et en fer (l'auteur avance la possibilité de spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [Delabrouille et al., 2005a]), ils sont appauvris en chrome et particulièrement enrichis en fer par rapport au substrat. Des petits cristallites peuvent être vus par endroits sous les filaments de la [figure 2.1a](#) et leur croissance semble s'être faite de façon externe [Delabrouille et al., 2005b]. L'augmentation de la teneur en chrome de l'alliage entraîne la disparition des filaments comme c'est le cas sur la [figure 2.1b](#). La surface de l'échantillon est alors couverte de deux types de cristallites à la répartition aléatoire : des petits d'une dizaine de nanomètres et des plus gros dont la taille varie de 100 nm à quelque microns. Les petits cristallites sont enrichis en fer et en chrome (40% et 40-50% respectivement) et leur morphologie de grains distincts rend peu envisageable un effet protecteur [Delabrouille et al., 2005a,b]. Les gros cristallites lorsqu'ils font plusieurs microns ont été caractérisés par MEB (sur des échantillons présentant une teneur en chrome inférieure ou égale à 10%Cr) et ont une composition de type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ou riche en nickel [Delabrouille et al., 2005a].

Une partie des travaux de Carrette *et al.* prêtent une attention particulière à l'influence de la teneur en cations métalliques dans le milieu d'essai lors de l'exposition de l'alliage 690 (poli mécaniquement jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  avec une pâte diamantée) en milieu primaire. Pour cela, les essais sont conduits dans un milieu primaire simulé ( $H_2 = 33 \text{ cc.kg}^{-1}$ ,  $O_2 < 10 \text{ ppb}$ ,  $B/\text{Li} \sim 1000 \text{ ppm}/2 \text{ ppm}$ ), sous une pression de 155 bar et à une température de 325 °C [Carrette et al., 2002a] dans deux types de dispositif. L'un est un autoclave statique en acier inoxydable et l'autre un autoclave à recirculation en titane (il y a ainsi un système d'élimination des cations métalliques relâchés dans le fluide en continu). Les essais durent entre 24 et 2160 h. Quel que

<sup>1</sup>Le milieu primaire est simulé par 1000 pm d'acide borique, et 2 ppm de LiOH dans une eau déminéralisée. La pression partielle en hydrogène est de 0,17 bar. La température est maintenue à 360 °C pour une pression de 18,5 MPa.

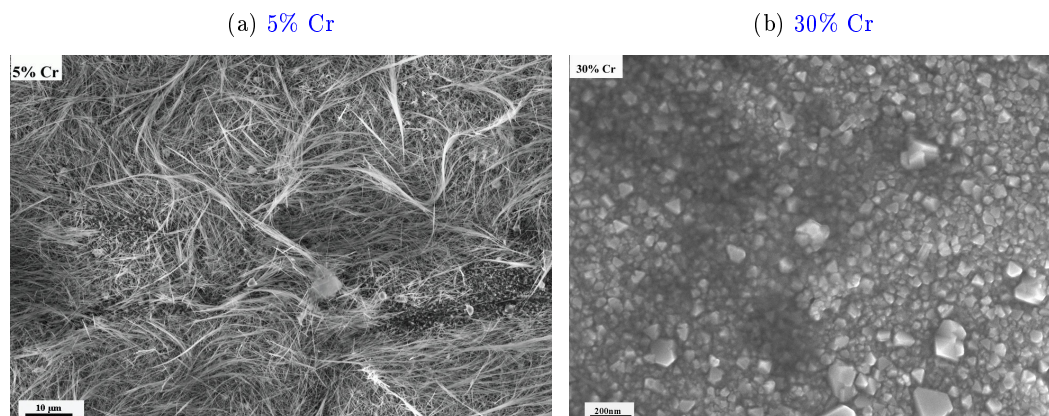


FIGURE 2.1 – Images MEB de la surface d'un oxyde obtenu sur des alliages Ni-Cr-Fe avec différentes teneurs en chrome après une exposition à un milieu primaire simulé. D'après [Delabrouille et al., 2005b].

soit l'autoclave utilisé, après une exposition de 2160 h, l'épaisseur totale d'oxyde obtenue est d'environ 50-60 nm, la couche étant légèrement plus épaisse avec l'utilisation de l'autoclave en acier. Pour les essais réalisés dans ce dernier dispositif, l'auteur observe dès 144 h d'exposition une couche externe dont la composition et la morphologie dépendent de la durée des tests [Carrette, 2002; Carrette et al., 2002a]. Cette couche est peu compacte et irrégulière. Elle est principalement constituée d'oxyde ou d'hydroxyde, éventuellement hydraté, de fer et de nickel, notamment  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  formant des cristallites, plaquettes et filaments [Carrette, 2002; Carrette et al., 2003]. En revanche, les échantillons exposés en autoclave à recirculation sont quasiment exempts de ce type de couche et présente des spinelles de type  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Ces résultats semblent montrer que, dans le cas de l'autoclave statique, la formation de la couche externe provient vraisemblablement de la précipitation des composés de fer et de nickel issus de l'eau saturé par ces éléments [Carrette, 2002; Carrette et al., 2002a].

La structure multicouche de l'oxyde formé lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu primaire telle qu'elle a été proposée par Marchetti est schématiquement représenté en [figure 2.2](#). La partie externe de la couche d'oxyde est non-protectrice : discontinue, elle est constituée de cristallites de ferrites de nickel (spinelles de type  $\text{Ni}_{1-z}\text{Fe}_{2+z}\text{O}_4$ ) et d'hydroxydes de nickel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) anhydres ou hydratés [Marchetti-Sillans, 2007]. Les cristallites peuvent atteindre une taille micrométrique. L'observation des cristallites de ferrite de nickel sur un alliage Ni-30Cr (ne contenant pas de fer) a permis de montrer que leur formation résulte en partie d'un phénomène de précipitation. L'hydroxyde a une répartition surfacique inhomogène ; la couche discontinue qu'il forme semble faite de petits globules ou d'agrégats nanométriques [Marchetti-Sillans, 2007].



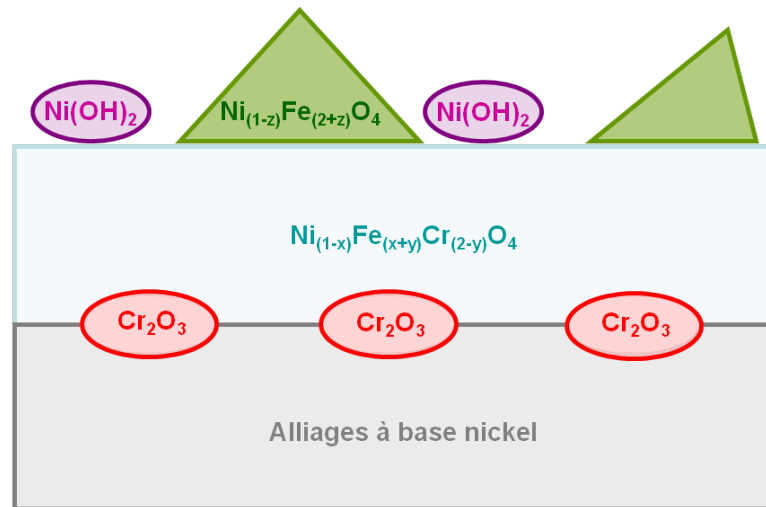


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la structure de la couche d'oxyde se formant lors de l'exposition des alliages à base nickel en milieu primaire. D'après [Marchetti-Sillans, 2007].

### 2.1.3 Description de la partie interne de la couche obtenue en milieu primaire

Indépendamment de l'autoclave employé (statique en acier ou à recirculation en titane) et de la durée du test, Carrette *et al.* observent que la couche interne du film d'oxyde est riche en chrome, assez continue et uniforme [Carrette, 2002; Carrette et al., 2002a]. La formation de cette partie de la couche est rapide puisqu'elle est visible dès 24 h d'oxydation. Dans le cas de l'autoclave en acier, même la partie interne est enrichie en fer. Dans tous les cas (test de 24 h à 2160 h, dans l'un ou l'autre autoclave), la couche d'oxyde ne dépasse pas 50 nm d'épaisseur dans son ensemble. La partie la plus interne de la couche riche en chrome semble constituée de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et présente une épaisseur d'environ 5 nm en autoclave statique ou à recirculation [Carrette et al., 2002a, 2003]. Elle est toutefois plus hétérogène (pouvant atteindre 15 à 20 nm par endroits), poreuse, formée de très petits grains d'oxyde dans le cas d'une oxydation en autoclave titane [Carrette et al., 2003].

La teneur en chrome d'une partie de la couche proviendrait, dans les deux cas, d'une dissolution préférentielle du fer et du nickel provenant de l'alliage dans les premiers instants de corrosion [Carrette, 2002; Carrette et al., 2002a]. D'après l'auteur de l'étude, cette couche peut former une barrière de diffusion à l'interface oxyde/alliage.

Pour un échantillon à faible teneur en chrome, la partie interne de l'oxyde se distingue de la composante externe présentée précédemment par sa composition : pour un échantillon comprenant 5% de chrome et exposé 1000 h à 360 °C en milieu primaire, la teneur en chrome peut atteindre 25% par endroit ; il n'est en revanche pas possible de qualifier cet oxyde de couche interne puisqu'il s'agit plus de pénétrations ponctuelles riches en chrome que d'une couche

continue [Delabrouille et al., 2005b]. Cet enrichissement en chrome de la couche interne se fait au détriment du substrat : pour un échantillon avec 15% de chrome, la formation d'une couche<sup>2</sup> de 10 nm dont la teneur en chrome peut atteindre 50% en éléments métalliques coïncide avec une couche déchromée d'environ une centaine de nanomètres sous l'interface oxyde/alliage. Pour un alliage contenant 30% de Cr, la même épaisseur de 10 nm de couche est observée mais elle contient jusqu'à 70% de chrome et l'alliage est déchromé sur environ 30 nm. La [figure 2.3](#) montre une représentation schématique de la structure de la couche d'oxyde observée sur les alliages Ni-Cr-Fe contenant plus de 10% de Cr (et donc capables d'établir une couche interne continue enrichie en chrome) [Delabrouille et al., 2005b]. Sous la couche externe constituée de cristallites, une fine couche compacte d'oxyde riche en chrome (jusqu'à 90% des éléments métalliques) est observée ; la zone appauvrie en chrome s'étend sur quelques dizaines de nanomètres dans le substrat sous-jacent [Delabrouille et al., 2005a].

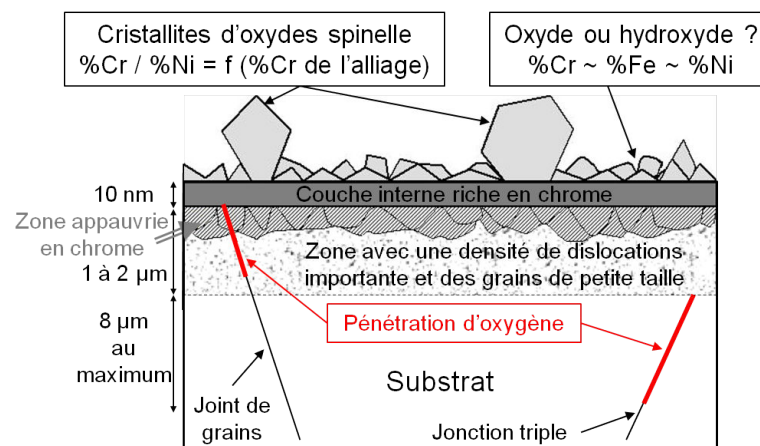


FIGURE 2.3 – Vue schématique en coupe d'un alliage base nickel avec 10% de fer et pour une teneur en chrome supérieure à 10% après une oxydation de 1000 h en milieu primaire.

*Reproduit et traduit d'après [Delabrouille et al., 2005b].*

Dans les observations de Marchetti, la partie interne de la couche d'oxyde est présentée comme compacte et protectrice. Elle contient de la chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) associée à une chromite de nickel et de fer du type  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{x+y}\text{Cr}_{2-y}\text{O}_4$  [Marchetti-Sillans, 2007]. Comme le montre la [figure 2.2](#), la chromine est présente sous forme d'une succession de petits nodules (d'environ 5 nm [Sennour et al., 2010]) marquant l'interface alliage/oxyde disposés presque uniformément. La partie continue, protectrice de la couche est formée par l'oxyde de structure spinelle. Il est notable qu'aucun appauvrissement en chrome n'est observé dans l'alliage sous-jacent [Marchetti-Sillans, 2007].

<sup>2</sup>Il est possible de parler de couche d'oxyde à partir d'une teneur en chrome de 10% dans ces travaux [Delabrouille et al., 2005b].

### 2.1.4 Effet de l'état de surface

Différents états de surface sont étudiés par Carrette dans sa thèse faisant notamment varier la rugosité (écart moyen de rugosité  $R_a$  allant de 0,03 à 1  $\mu\text{m}$ ) et l'écrouissage du matériau (avec une déformation équivalente allant de moins de 1% à 54%). L'écrouissage superficiel, en perturbant la microstructure de l'alliage, conduit à une augmentation de la corrosion et du relâchement. Le développement de la couche d'oxyde est également plus rapide sur les échantillons écrouis. L'électropolissage, en revanche, a un effet positif sur la corrosion et le relâchement. L'oxydation sur ces échantillons est fortement ralentie, grâce à la formation d'un film riche en chrome qui peut servir de barrière de diffusion aux autres métaux de l'alliage, d'une part, et, d'autre part, à la diminution de la quantité de chemins de diffusion puisque ces échantillons ne voient pas leur microstructure perturbée. La couche appauvrie en chrome est plus marquée sur des échantillons écrouis alors qu'aucune couche déchromée n'est observée pour les échantillons électropolis [Carrette, 2002].

Afin de générer des défauts de surface de manière contrôlée, des plaquettes d'alliage 690 sont implantées avec des ions xénon  $\text{Xe}^+$  puis exposés en milieu primaire dans une boucle à recirculation [Marchetti-Sillans, 2007; Lefaix-Jeuland et al., 2011]. Pour ces échantillons, comme pour les plaquettes simplement polies, une couche d'oxyde duplex est observée. La couche interne est plus épaisse pour un échantillon implanté, même si le temps d'exposition est plus court. De plus, la taille des grains d'oxyde constituant la couche interne est plus fine lorsqu'elle est obtenue sur un substrat implanté : environ 5 nm contre 15-20 nm pour un substrat poli. Le nombre de cristallites de la couche externe obtenu sur un échantillon implanté est plus important que sur un échantillon classique. Après une exposition de 190 h, la plupart de ces cristallites sont de taille nanométrique (quelques uns sont plus gros faisant entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$ ) et ils ont une forme géométrique polyédrique [Lefaix-Jeuland et al., 2011]. Une exposition de 304 h ne permet pas de noter une modification de la taille des cristallites. Pour une même durée d'exposition, un appauvrissement en chrome de l'alliage sous-jacent est détectable sur un échantillon implanté, alors qu'il est absent d'un échantillon poli. La densité des particules de chromine présentes à l'interface oxyde/substrat est augmentée dans le cas d'un échantillon implanté, les défauts du substrat semblant jouer le rôle de sites de germination préférentiels. La présence d'hydroxydes de nickel ou de ferrite de nickel dans la couche externe, de même que la présence de chromite de nickel et de fer ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) dans la couche interne, sont confirmées sur les échantillons implantés [Marchetti-Sillans, 2007; Lefaix-Jeuland et al., 2011].

**Bilan**

Les conditions d'exposition à un milieu primaire d'un alliage à base nickel et riche en chrome ont une forte influence sur la couche d'oxyde formée par corrosion. L'obtention d'une couche interne continue avec un caractère protecteur semble avérée puisque rapportée par plusieurs auteurs ; cette couche dont l'épaisseur est généralement de l'ordre de grandeur de la dizaine de nanomètres, semble d'ailleurs apparaître assez rapidement et se maintenir pour des expositions de plusieurs mois. Bien que toujours rapportée comme enrichie en chrome, cette couche d'oxyde est décrite, selon les études, comme constituée de chromine (sous forme continue ou ponctuelle) et/ou de chromite de nickel et de fer. Un état de surface fortement écaillé favorise l'apparition d'une zone déchromée dans le métal sous-jacent.

L'exposition en milieu primaire des REP conduit à la formation d'une couche protectrice. La partie qui suit vise à déterminer si la formation de certains des oxydes la constituant serait plus bénéfique à la limitation du relâchement du nickel.

## 2.2 Diffusion du nickel dans les oxydes riches en chrome

Les coefficients de diffusion du nickel dans la chromine et dans un spinelle de type chromite peuvent apporter un élément de réponse quant à l'oxyde qui serait le plus protecteur vis-à-vis du relâchement du nickel en milieu primaire, c'est-à-dire à une température de l'ordre de 300 °C. En raison de la lenteur des processus de diffusion à 300 °C, peu de mesures réalisées au voisinage de cette température ont été publiées dans la littérature, parmi lesquelles aucune ne concerne les coefficients de diffusion du nickel dans la chromine ou dans un spinelle de type chromite. Une estimation de ces coefficients de diffusion peut cependant être obtenue par extrapolation de mesures réalisées à haute température. Il est important de préciser ici que l'extrapolation des données de diffusion, mesurées à haute température, à une température de 300 °C est souvent sujette à caution en raison d'un changement de mécanisme de diffusion lorsque la température diminue. En effet, à basse température c'est la diffusion aux joints de grains qui prédomine alors qu'aux températures élevées c'est la diffusion en volume qui est majoritaire [Philibert, 1985]. Aux alentours de 300 °C, la diffusion aux joints de grains semble prépondérante (c'est

d'ailleurs le cas pour l'oxygène dans la chromite à 325 °C [Marchetti et al., 2008]).

Sabioni *et al.* ont publié des données numériques entre 900 et 1100 °C pour la diffusion du nickel aux joints de grains de la chromine [Sabioni et al., 2008]. Afin d'estimer l'ordre de grandeur de ce coefficient de diffusion ( $\delta \cdot D_{jg}$  où  $\delta$  représente le facteur de ségrégation), la relation d'Arrhenius publiée par Sabioni *et al.* [Sabioni et al., 2008]  $\left( \delta \cdot D_{jg}(cm^2/s) = 0,5 \exp\left(-\frac{256(kJ/mol)}{RT}\right) \right)$  est utilisée. Elle conduit à une valeur de  $\delta \cdot D_{jg}$  d'environ  $5 \cdot 10^{-25} cm^2/s$  à 285 °C.

Aucune donnée relative à la diffusion du nickel aux joints de grains d'un spinelle de type chromite n'ont été recensées dans la littérature. Toutefois, Hemmi *et al.* [Hemmi et al., 1994] estiment le coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) du nickel dans  $NiCr_2O_4$  à 285 °C à partir, d'une part, d'une extrapolation de données mesurées à haute température (permettant d'estimer le coefficient de diffusion en volume  $D_V$  à la température d'intérêt) et, d'autre part, d'une pondération sur la base de mesures du coefficient de diffusion du  $^{58}Co$  à travers des spinelles de type chromite à 285 °C ( $D_{app}(T) = D_V(T)^a$  avec  $a = 0,7$  d'après [Hemmi et al., 1994]). La valeur ainsi obtenue pour le coefficient de diffusion apparent du nickel dans  $NiCr_2O_4$  est de  $3 \cdot 10^{-18} cm^2/s$  à 285 °C [Hemmi et al., 1994]. Cette démarche peut être appliquée aux données relatives à la diffusion du nickel dans  $NiCr_2O_4$  obtenues entre 860 °C et 1277 °C par Lindner et Åkerström [Lindner and Åkerström, 1958].

L'application de la correction proposée par Hemmi *et al.* [Hemmi et al., 1994] à ces dernières données conduit à une valeur du coefficient de diffusion apparent du nickel dans  $NiCr_2O_4$  de  $2 \cdot 10^{-19} cm^2/s$  à 285 °C, qui est du même ordre de grandeur que la valeur proposée par Hemmi *et al.* [Hemmi et al., 1994]. Ces valeurs de coefficient de diffusion apparent ont été estimées *via* une pondération basées sur des mesures réalisées à une température où la diffusion aux joints de grains est supposée prépondérante ; elles peuvent être comparées au coefficient de diffusion du nickel aux joints de grains de la chromine qui a été estimé par extrapolation à 285 °C des données publiées par Sabioni *et al.* [Sabioni et al., 2008] (pour rappel :  $5 \cdot 10^{-25} cm^2/s$ ).

### Bilan

**Cette comparaison semble montrer que la diffusion du nickel est plus lente dans de la chromine que dans une chromite de nickel. La limitation du relâchement du nickel en milieu primaire des REP se trouverait donc améliorée par la formation d'une couche continue de chromine sur l'alliage 690.**

Afin d'étayer cette conclusion, la confrontation des valeurs précédentes à celles issues de sources différentes serait souhaitable mais n'est pas possible compte tenue des conditions expérimentales de la plupart des études existantes : la diffusion à basse température étant lente,

la grande majorité des essais est réalisée à haute température. De plus, peu d'études dissocient les contributions du volume et des joints de grains dans leur approche. En revanche, les six ordres de grandeur séparant les deux coefficients de diffusion du nickel à 285 °C permettent de penser qu'un enrichissement de la couche d'oxyde en chrome serait bénéfique à la limitation du relâchement du nickel.

Il semble qu'une oxydation à haute température soit une des pistes permettant la formation de chromine. La partie suivante se propose donc de voir quelles sont les caractéristiques de l'oxydation d'un alliage 690 —ou plus généralement d'un alliage base nickel de composition proche— afin de voir si l'ajustement de certains paramètres d'oxydation permettrait la formation d'un oxyde plutôt que d'un autre.

## 2.3 Oxydation gazeuse à haute température

Les alliages industriels contiennent de nombreux éléments de la classification périodique. La compréhension de leurs comportements est d'autant plus complexe que leur composition est riche et les effets étudiés imputables à de nombreux facteurs difficiles à isoler. Le recours à des alliages modèles permet de limiter le nombre d'éléments constitutifs de l'alliage tout en conservant les constituants principaux du matériau utilisé industriellement. Lors de l'étude de l'oxydation d'un alliage composé de nickel et de chrome, une revue rapide du comportement de chaque élément pris séparément peut permettre de déterminer un type d'oxyde ou une structure d'oxyde plus à même de se former. L'alliage utilisé dans les GV des REP est un alliage à base nickel, le comportement du nickel pur à haute température va donc être passé rapidement en revue. En outre, il a été vu lors des évaluations de coefficients de diffusion, que favoriser un oxyde riche en chrome pouvait représenter un avantage réel contre la diffusion, et donc le relâchement, du nickel. L'étude de l'oxydation du chrome pur peut donc renseigner sur les oxydes riches en chrome qui peuvent servir le but de cette étude.

### 2.3.1 Oxydations du nickel et du chrome purs

Le terme de grain colonnaire désigne un grain d'oxyde dont la longueur (dimension perpendiculaire à l'interface métal/oxyde) est supérieure à sa largeur (dimension mesurée parallèlement à cette même interface). Une illustration schématique de diverses structures d'oxydes obtenues sur du nickel et du chrome sont données en [figure 2.4](#). Lors de l'oxydation du nickel pur, les grains sont d'autant plus colonnaires que la température d'oxydation est haute. Pour du nickel oxydé entre 500 et 1000 °C sous  $P(O_2)=1$  atm, deux types de couches d'oxydes peuvent exister :

une couche simple ou une couche duplex. Cette dernière est constituée de deux niveaux : un oxyde interne, adjacent au métal, constitué de grains équiaxes avec une porosité relativement élevée et un oxyde externe colonnaire. Une couche simple est entièrement composée de grains colonnaires. Les mécanismes d'oxydation pour NiO ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont similaires [Atkinson, 1988].

Sur du chrome pur, la croissance de l'oxyde est généralement contrôlée par la diffusion cationique (vers l'extérieur) et la couche d'oxyde se développe à l'interface externe. Comme le montre la [figure 2.4c](#) aucune structure duplex au sens mécaniste avec deux types de croissances n'a été observée : des grains germent à la surface externe avec une vitesse pratiquement constante tandis que les grains plus proches de l'interface croissent puisqu'ils ont du temps pour s'étendre [Atkinson, 1988]. Lors d'une oxydation de chrome pur à 700 °C, les grains obtenus sont colonnaires (environ 0,5  $\mu\text{m}$  de largeur) avec plusieurs couches de grains au sein de l'oxyde. Lors de l'utilisation de forte  $P(\text{O}_2)$ , la couche d'oxyde tend à se fissurer et à se décoller du substrat alors que l'utilisation d'une faible  $P(\text{O}_2)$  donne à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  une meilleure plasticité et lui permet d'accommoder les contraintes dues à sa croissance [Atkinson, 1988].

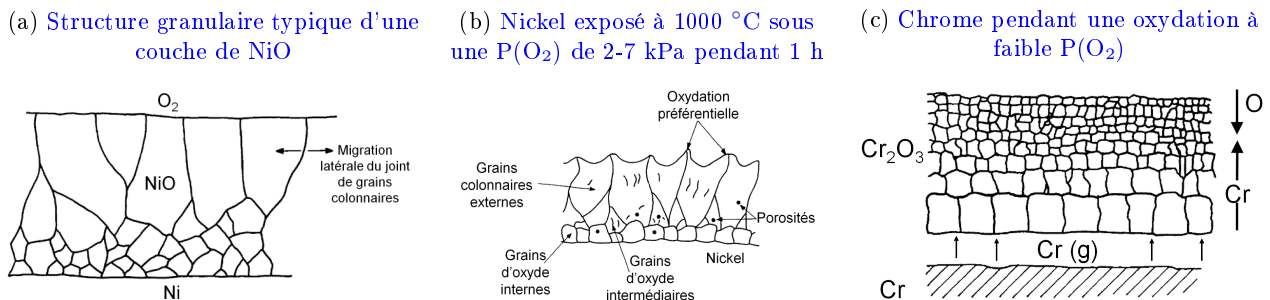


FIGURE 2.4 – Schémas de microstructures de couches d'oxyde obtenues dans différentes conditions.  
Traduit d'après [Atkinson, 1988].

Une autre étude portant sur le chrome pur poli avec un papier SiC de grade 1200 oxydé à 900 °C montre une structure duplex [Henry et al., 2000]; cette structure est présente dans le cas d'une oxydation sous flux d'Ar – 15% $\text{O}_2$  sec mais est plus facile à observer en atmosphère humide (Ar – 15% $\text{H}_2\text{O}$ ). L'épaisseur totale de la couche d'oxyde constituée exclusivement de chromine est supérieure à 1  $\mu\text{m}$  après une oxydation sous 150 mbar de dioxygène ou d'eau pour des durées d'exposition respectives de 1 h et 5 h. Cette chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comporte une partie externe compacte et colonnaire et une partie interne plus équiaxe présentant quelques pores : le transport du chrome assure la croissance de la partie externe de la couche mais se faisant, forme des vides à l'interface interne [Henry et al., 2000].

L'oxydation du chrome pur en thermobalance pour des durées allant jusqu'à 24 h à 600 et 700 °C avec une vitesse de montée en température de 100 °C/min donne une indication de la

structure d'une couche d'oxyde formée uniquement de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur des échantillons polis avec une pâte diamantée de  $1\ \mu\text{m}$  [Pujilaksono et al., 2008]. Dans cette gamme de températures moyennes, l'oxydation sous flux de dioxygène sec pendant 24 h donne naissance à une couche d'oxyde qui présente de nombreuses fissures lorsque la température d'exposition est de  $600\ ^\circ\text{C}$  mais ne présente pas de fissures après une exposition équivalente à  $700\ ^\circ\text{C}$ ; l'oxyde est assez lisse dans le premier cas et présente des grains de chromine presque équiaxes et facettés entre  $0,5$  et  $2\ \mu\text{m}$  dans le second. L'auteur suggère que les fissures suite à l'oxydation à  $600\ ^\circ\text{C}$  sont apparues lors du refroidissement à cause de la différence de coefficient d'expansion thermique entre la chromine et le substrat. En revanche, aucune explication n'est fournie sur l'absence de ces fissures dans le cas d'une oxydation à  $700\ ^\circ\text{C}$  [Pujilaksono et al., 2008]. L'épaisseur de l'oxyde ainsi obtenu à  $700\ ^\circ\text{C}$  varie fortement d'un grain du substrat métallique à l'autre entre  $0,4$  et  $0,7\ \mu\text{m}$ ; l'épaisseur générale de la couche d'oxyde est de  $460\ \text{nm}$ , elle est dense et semble bien adhérente au substrat de chrome. En présence d'eau ( $\text{O}_2 - 10\%\text{H}_2\text{O}$ ), la structure de la couche d'oxyde est duplex : la couche continue de chromine obtenue en atmosphère sèche est alors surplombée d'une couche discontinue de cristaux de chromine en forme de lames ou d'aiguilles [Pujilaksono et al., 2008].

### 2.3.2 Oxydation haute température des alliages chromino-formeurs à base nickel

Les paragraphes qui suivent se concentrent sur des alliages susceptibles de former des couches d'oxyde riches en chrome : ces alliages sont dits **chromino-formeurs**. L'application des travaux entrepris dans cette thèse portant sur un alliage 690 —comprenant globalement 60 m.% de nickel, 30 m.% de chrome et 10 m.% de fer— seules les études portant sur les alliages chromino-formeurs à base nickel sont commentées ici. L'obtention d'une couche d'oxyde riche en chrome, continue et adhérente au substrat est fortement dépendante des conditions d'oxydation d'un alliage chromino-formeur. Dans les pages qui suivent différents aspects de la croissance des couches d'oxyde formées sur ce type d'alliage sont étudiés : la teneur en chrome, la morphologie, le mécanisme d'édification de cette couche et enfin l'impact de la préparation de surface de l'alliage sont examinés.

#### 2.3.2.1 Teneur en chrome : pourcentage minimal et appauvrissement

Des feuillards de Ni-20Cr, oxydés sous air du laboratoire présentent une couche de chromine continue s'ils sont traités au-delà de  $700\ ^\circ\text{C}$ . Cette couche située à l'interface métal/oxyde [Calvarin et al., 2000b] est surplombée par du NiO et un oxyde spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [Calvarin



et al., 2000a]. L'oxyde qui se développe au niveau des joints de grains du substrat sous-jacent est enrichi en chrome par rapport à l'oxyde formé à la surface des grains [Calvarin et al., 2000a,b]. Un appauvrissement en chrome à l'interface alliage/oxyde est visible après quarante-huit heures à 900 °C sur un feuillard de Ni-20Cr : la teneur en chrome passe de 20 à 11 m. %[Calvarin et al., 2000a].

Plusieurs auteurs constatent par ailleurs qu'avec des conditions adaptées d'oxydation, un alliage avec une teneur en chrome de 30 m. % permet d'avoir un apport en chrome suffisant pour former une couche de chromine au sein de l'oxyde obtenu [Atkinson, 1988; McIntyre et al., 1990], voire une couche d'oxyde constituée exclusivement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [Essuman et al., 2008; Daghigh et al., 1997].

Les expérimentations menées sur des alliages modèles de nickel et de chrome avec différentes teneurs en chrome ont été menées par Essuman *et al.*. Bien que le but principal de cette étude soit la détermination de l'effet de l'eau dans l'oxydation haute température des alliages utilisés, des résultats correspondant aux atmosphères *sèches* avec deux  $P(\text{O}_2)$  différentes ( $\text{Ar} - 20\%\text{O}_2$  et  $\text{Ar} - 1\%\text{O}_2$ ) à 1050 °C sont présentés. Les oxydations sont réalisées en thermobalance pour des durées maximales de 72 h avec des vitesses de montée en température de 90 °C/min. Pour les alliages Ni-10 m. %Cr et Ni-20 m. %Cr oxydés sous  $\text{Ar} - 20\%\text{O}_2$ , la couche d'oxyde obtenue comporte généralement des oxydes riches en nickel et de la chromine [Essuman et al., 2008]; ce résultat basé sur une analyse thermogravimétrique est cohérent avec les résultats d'un autre groupe [Giggins and Pettit, 1969]. L'alliage Ni-25 m. % oxydé dans ces conditions présente quant à lui une couche d'oxyde avec une seule phase de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . L'augmentation du taux de chrome dans l'alliage diminue les quantités d'oxyde comme NiO et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  qui sont moins protecteurs et accroît celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui est protecteur. L'utilisation d' $\text{Ar} - 1\%\text{O}_2$  au lieu d' $\text{Ar} - 20\%\text{O}_2$  favorise la formation de chromine désormais obtenue aussi sur les alliages Ni-20 et 25 m. %Cr mais pas sur l'alliage Ni-10 m. %Cr [Essuman et al., 2008]. D'après les auteurs, la teneur minimale théorique en chrome pour assurer la croissance d'une couche externe continue de chromine à 1050 °C serait de 13 at. % [Essuman et al., 2008].

### 2.3.2.2 Morphologie et établissement de la couche

Des essais de très courtes durées, réalisés sur un alliage Ni-18%Cr porté à 500 ou 600 °C lors de l'introduction, à l'aide d'une vanne de fuite, d'une atmosphère contenant entre  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$  et  $5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  de pression partielle d'oxygène, permettent de voir l'évolution de son oxydation aux premiers instants. McIntyre *et al.* montrent ainsi que l'oxydation séquentielle d'échantillons donne une oxydation en quatre étapes accompagnée de variation de composition

et de morphologie de la couche observée en l'espace de quelques dizaines de minutes [McIntyre et al., 1990]. Une exposition de cinq minutes à une  $P(O_2)$  de  $10^{-4}$  Pa entre 500 et 550 °C donne un oxyde semblable à du NiO sans en avoir la composition : du chrome pourrait être incorporé à l'oxyde de nickel pour former un oxyde mixte. En outre, l'environnement du chrome, déterminé à l'aide de caractérisations XPS *in situ*, n'est pas celui de la chromine  $Cr_2O_3$ . Une deuxième étape d'oxydation de cinq minutes à 550 °C augmente la teneur en nickel de la couche d'oxyde [McIntyre et al., 1990]. En faisant passer la pression à  $10^{-3}$  Pa, de petits nodules d'oxyde (similaires à ceux visibles en [figure 2.5a](#)) apparaissent de façon aléatoire à la surface des grains et de façon préférentielle le long des microrayures et des joints de macle. Une oxydation plus importante le long de certains joints de grains est suggérée. Au niveau d'un joint de grains oxydé sous  $10^{-4}$  Pa, la couche d'oxyde est clairement enrichie en chrome, qui devient le composant majoritaire de la couche presque exempte de nickel à cet endroit. L'interface métal/oxyde de cette zone présente toutefois un appauvrissement en chrome résultant de la formation de cette couche d'environ 55-60 nm [McIntyre et al., 1990]. Lors d'exposition à 550 °C à plus forte  $P(O_2)$  ( $10^{-2}$  Pa), des grains semblables à des trous sombres dans la couche d'oxyde apparaissent (ils peuvent être vus en [figure 2.5b](#)), ils sont pourtant présents dans le même plan que l'oxyde et leur aspect très sombre semble dus à leur teneur en chrome plus élevée que le reste de l'oxyde. La possibilité d'une migration latérale du chrome dans certaines zones ponctuelles réparties sur l'ensemble de la couche d'oxyde entre la couche de NiO et le substrat est avancée par McIntyre *et al.*. D'une façon générale, dans les conditions de l'étude présentée, la migration du chrome à partir des joints de grains permet de stabiliser la surface jusqu'à quelques microns de cette limite entre grains de l'alliage [McIntyre et al., 1990].

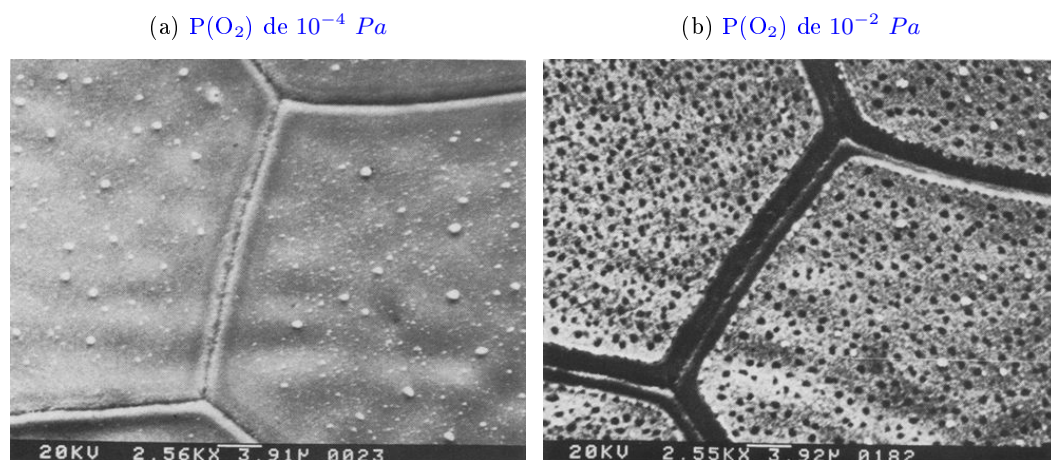


FIGURE 2.5 – Photographies MEB d'une oxydation séquentielle à 500 °C sur les mêmes surfaces d'un alliage Ni-18%Cr. D'après [McIntyre et al., 1990].

Pour un feuillard de Ni-20%Cr oxydé à 700 °C sous air du laboratoire, l'oxydation peut être décomposée en deux étapes : une loi parabolique initiale laisse sa place à une loi parabolique complète pour la seconde étape de l'oxydation [Calvarin et al., 2000a,b]. Ces deux étapes sont illustrées dans la partie droite de la [figure 2.6a](#) ; elles correspondent respectivement à la formation de NiO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la constante parabolique de la seconde étape étant plus petite que celle de la première d'environ trois ordres de grandeur [Calvarin et al., 2000b]. Dans le mécanisme proposé en [figure 2.6a](#), les différentes vitesses d'oxydation des diverses zones du substrat conduisent à une couche d'oxyde sous forme de festons, comme schématisée en coupe sur la [figure 2.6a](#). Des zones d'oxyde plus fin sont présentes au niveau des joints de grains du substrat comme le montre la [figure 2.6b](#) alors que la couche d'oxyde qui se développe au niveau du cœur des grains de l'alliage est plus épaisse ([figure 2.6c](#)) : des ilots de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forment au niveau des joints de grains quelle que soit la température d'oxydation (sur la gamme s'étendant entre 600 et 900 °C) grâce à une cinétique de diffusion du chrome élevée à ces endroits. La couche de NiO continue à croître tant qu'une couche continue de chromine ne s'est pas développée à la surface de l'alliage [Calvarin et al., 2000a].

La partie externe<sup>3</sup> de la couche d'oxyde obtenue sur un alliage Ni-30Cr oxydé cinquante heures sous air synthétique entre 1000 et 1300 °C est exclusivement constituée de chromine (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Jusqu'à environ 1000 °C, la cinétique d'oxydation d'un tel alliage suit une loi de Wagner ; l'oxydation débute avec la germination et la croissance simultanée de NiO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais la composante linéaire de la cinétique peut être vue comme due essentiellement à la croissance de la chromine. Dès 1000 °C, à partir de la formation d'une couche continue de chromine, la cinétique devient parabolique [Berthod, 2005]. Pour un alliage de même composition, oxydé entre 900 et 1100 °C sous CO/CO<sub>2</sub>, la vitesse de croissance de la chromine est indépendante de la pression partielle environnante en dioxygène [Patibandla et al., 1991]. Une autre étude réalisée par Daghighi *et al.* suit l'oxydation du Ni-30Cr par DRX entre 20 et 900 °C sous 1 atm d'oxygène. Une couche d'oxyde compacte constituée exclusivement de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est obtenue ; la taille des grains de cet oxyde est d'environ 3 – 4 μm pour un substrat avec une taille moyenne de grains de 30 – 40 μm. Cette chromine est toutefois peu cristallisée. Les phénomènes de relaxation de contrainte sont observés principalement entre 700 et 900 °C : les contraintes sont de type compressives dans la couche d'oxyde et augmentent avec l'épaisseur de cette dernière (jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de grandeur de 6 μm testées dans cette étude). Enfin, un substrat plus fin semble permettre une meilleure relaxation des contraintes et donc une diminution

<sup>3</sup>Cette étude de Berthod traitant de la volatilisation de la chromine, seule la partie externe de la couche est présentée [Berthod, 2005].

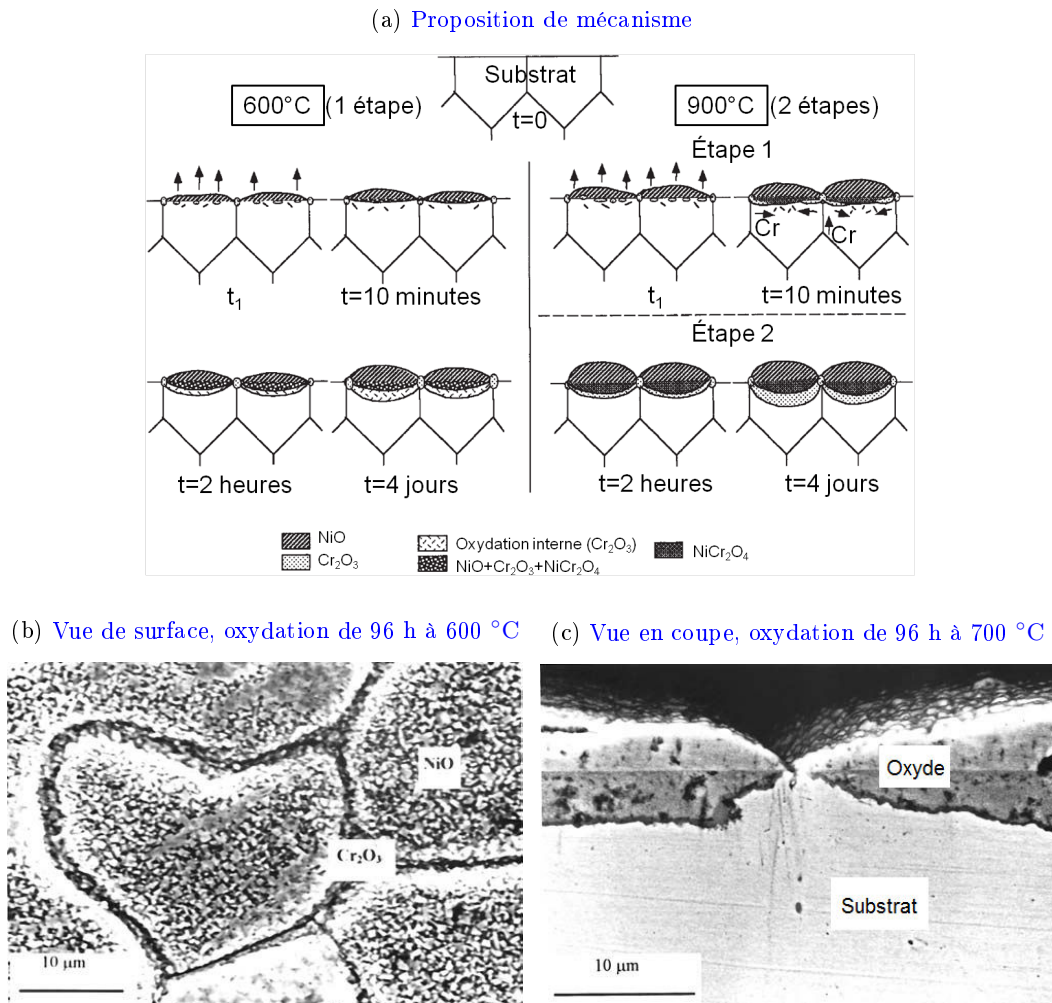


FIGURE 2.6 – Schéma et photographies MEB de feuillards de Ni-20%Cr oxydés sous air du laboratoire.  
D'après [Calvarin et al., 2000a].

des tensions dans la couche d'oxyde [Daghigh et al., 1997].

Les travaux de thèse de Christelle Rives-Gabet traitent d'un Inconel 690 avec une composition très proche de celle de l'alliage dont traite le présent manuscrit. L'état de surface des échantillons est un polissage mécanique classique avec du papier SiC jusqu'à un grade 2400 puis des pâtes diamantées de 4, 2 et 1  $\mu\text{m}$ ; la gamme de température étudiée s'étend de 300 à 600 °C. Entre cinq minutes et jusqu'à huit heures d'oxydation sous une faible  $P(\text{O}_2)$ <sup>4</sup> la couche d'oxyde voit sa teneur maximale en chrome (par rapport aux autres éléments métalliques) passer de 55 à 75 at.% et son épaisseur tripler; la composition reste toutefois globalement 50 at.%-Cr, 30 at.%-Ni et 20 at.%-Fe [Rives-Gabet, 2001]. Par exemple, lors d'une oxydation de quinze

<sup>4</sup>Il s'agit ici de 13 Nccm de  $\text{O}_2$  où Nccm signifie Normaux centimètres cube par minute. Dans ces travaux, les paramètres de gaz voient leur variation quantifiée en terme de mesures de débit puisque les expérimentations du travail de Rives-Gabet sont réalisées sous flux constant de gaz. La  $P(\text{O}_2)$  minimale qui peut être atteinte avec un tel dispositif expérimental est donnée comme étant  $7,5 \cdot 10^{-2}$  Pa. En vue de comparaison avec d'autres résultats et compte tenu des différents débits mis en œuvre dans ses travaux une  $P(\text{O}_2)$  de l'ordre du pourcent d'oxygène peut être avancée.

minutes à 600 °C dans une atmosphère Ar – 0,6%O<sub>2</sub>, une partie externe de la couche présente globalement les mêmes proportions en nickel, chrome et fer que le substrat, puis la teneur en chrome "en sous-couche" interne atteint environ 45 at.% au détriment du nickel ; une légère diminution de la teneur en fer dans la couche par rapport au substrat est détectable. Un appauvrissement en chrome du substrat et un maximum de teneur en chrome en sous-couche interne sont observés quelles que soient la température et la durée d'exposition ; la diminution du taux de chrome dans l'alliage et l'amplitude de la zone affectée par l'appauvrissement sont d'autant plus importantes que la durée d'oxydation augmente. Concernant la teneur maximale en chrome dans la couche d'oxyde, celle-ci passe par exemple de 55 à 75% (en éléments métalliques) entre cinq minutes et huit heures d'oxydation conventionnelle à 500 °C sous 13 Nccm d'oxygène tandis que la largeur de la zone enrichie en chrome triple [Rives-Gabet, 2001].

Un enrichissement en chrome est constaté à l'aplomb des joints de grains de l'alliage pour l'oxydation entre 300 et 600 °C d'un Inconel 690. Dans ces mêmes zones, l'auteur parle de "décoration" observée à basse température alors qu'à haute température les joints de grains ne présentent pas de nodule d'oxyde. Ces deux derniers phénomènes sont également attribués à la présence d'oxyde de chrome [Rives-Gabet, 2001]. Comme le supposaient McIntyre *et al.*, les joints de grains de l'alliage constituent un chemin de diffusion préférentiel pour les atomes de chrome. Pour les températures supérieures à 500 °C, une contre-diffusion de l'oxygène est envisageable mais restera plus lente que celle du chrome. L'oxydation conventionnelle est donc attribuée à un mouvement cationique ; le chrome diffuse par les joints de grains de l'alliage, le fer par les dislocations et les deux types de transport sont envisagés pour le nickel. Le mécanisme d'oxydation général est présenté en [figure 2.7](#). L'enrichissement en chrome constaté en sous-couche pourrait venir de deux phénomènes cumulatifs : une part d'oxydation interne (partie gauche de la [figure 2.7](#)) et l'occurrence de réactions secondaires entre les oxydes de fer et de nickel et le chrome métallique du substrat [Rives-Gabet, 2001].

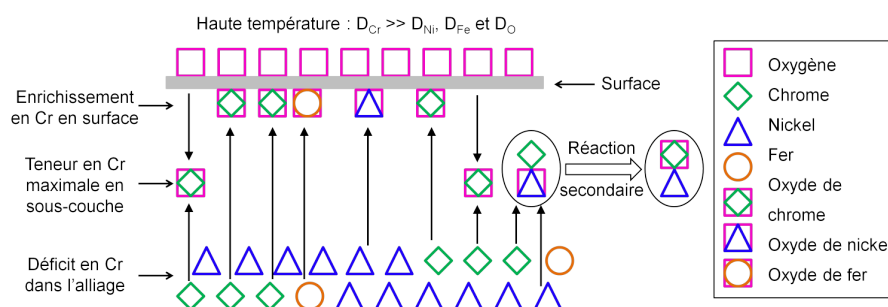


FIGURE 2.7 – Mécanisme d'oxydation sur l'Inconel 690 pour une oxydation conventionnelle à haute température. Reproduit d'après [Rives-Gabet, 2001].

Une oxydation préférentielle du chrome est constatée pour les hautes températures avec l'utilisation d'une faible  $P(O_2)$ . Deux hypothèses sont avancées par Rives-Gabet pour expliquer l'oxydation préférentielle du chrome : (i) des oxydes de nickel et de fer se forment mais réagissent avec le chrome métallique et disparaissent, la partie droite de la [figure 2.7](#) illustre ce type de réaction secondaire ou (ii) l'oxyde de chrome favorisé thermodynamiquement est le seul à se former [Rives-Gabet, 2001]. La seconde hypothèse est appuyée par le fait que l'augmentation de température permet d'augmenter la  $P(O_2)$  utilisée et de toujours constater une oxydation préférentielle du chrome : le chrome diffusant plus rapidement avec l'augmentation de la température, il y a toujours suffisamment de chrome arrivant en contact avec l'oxygène adsorbé à la surface du substrat pour assurer la formation de chromine au détriment des autres oxydes. La composition de l'oxyde est très stable et ne varie que dans les premiers instants de l'oxydation [Rives-Gabet, 2001].

### 2.3.2.3 Préparation de surface et microstructure du substrat

Avant de traiter le cas des alliages, il est à noter que même avec un métal pur, l'état de surface initial du métal est important. Par exemple, la force motrice pour une recristallisation est considérée comme plus importante dans le cas d'un oxyde qui se développe sur du nickel poli mécaniquement que sur du nickel électropoli. Il en va de même pour le chrome : électropoli il donne un oxyde à croissance rapide avec des grains fins alors qu'un chrome ayant subi une attaque chimique donne un oxyde épais à grains fins sur certains grains d'orientation cristalline donnée et un oxyde "monocristallin" fin sur d'autres grains d'orientation différente.

L'application de traitements de surface spécifiques ou encore de contraintes lors de l'oxydation peuvent modifier la composition ou la structure de la couche d'oxyde obtenue. Ainsi l'exercice d'une traction lors de l'oxydation sous air du laboratoire ou sous vide entre 600 et 900 °C d'un alliage Ni-20%Cr augmente la vitesse d'oxydation et permet l'obtention d'une couche interne continue ou quasi-continue de chromine [Calvarin-Amiri et al., 2001]. L'épaississement de la couche d'oxyde est attribué (i) aux températures de 500 et 600 °C à la diffusion rapide de l'oxygène qui assure une formation de zones d'oxydation interne profondes et (ii) à 900 °C à une couche plus épaisse de  $NiCr_2O_4$  comme le montre le schéma de la [figure 2.8](#).

La formation d'une couche de chrome protectrice semble donc possible sur un alliage Ni-Cr oxydé entre 500 et 600 °C dès lors que le chrome peut être disponible depuis des joints de grains de l'alliage suffisamment proches les uns des autres (donc avec des grains plus fins que 100-300  $\mu m$  constatés sur le substrat dans l'étude de McIntyre *et al.*), ou qu'un aspect de la microstructure du substrat améliore le transport du chrome [McIntyre et al., 1990]. Un

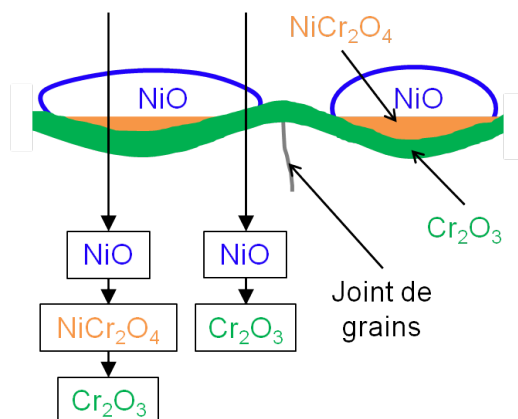


FIGURE 2.8 – Composition d'un feston après oxydation d'un alliage Ni-20%Cr sous fluage dans l'air du laboratoire à 900 °C. Reproduit d'après [Calvarin Amiri and Huntz, 1998].

alliage avec une microstructure présentant des petits grains serait donc à favoriser, mais une telle configuration laisserait également davantage de possibilités de diffusion aux autres cations métalliques, notamment au nickel dont le relâchement veut être limité. Il est à noter qu'un écrouissage superficiel d'un alliage 690 oxydé sous faible  $P(O_2)$  entre 300 et 600 °C semble engendrer un épaissement de la couche d'oxyde, et en son sein, un appauvrissement en chrome corrélé à un enrichissement en fer [Rives-Gabet, 2001].

**Bilan**

La formation de chromine semble donc thermodynamiquement favorisée par rapport à d'autres oxydes et son obtention est fréquente sur les alliages dont la teneur en chrome est supérieure à 20% dans une gamme de température allant de 300 à plus de 1000 °C. L'utilisation d'une faible  $P(O_2)$  semble favoriser la formation d'une couche continue de chromine et rendre cette dernière légèrement moins susceptible de se fissurer. Un état de surface présentant peu d'aspérités et une rugosité assez faible permettrait de limiter les contraintes dans la couche d'oxyde et donc d'améliorer sa tenue. Le comportement des joints de grains de l'alliage comme chemin de diffusion préférentiel est identifié et la morphologie de la couche d'oxyde semble influencée par la microstructure (notamment la taille des grains) du substrat. Il est toutefois important de noter que la chromine obtenue par oxydation d'un alliage à base nickel est généralement plutôt formée sous ou au sein d'une couche d'oxyde contenant du nickel.

## 2.4 Utilisation de prétraitements pour limiter le relâchement du nickel en milieu primaire

Deux séries de travaux ont porté sur une façon de réduire le relâchement du nickel en milieu primaire des REP à l'aide de prétraitements sur des alliages 690. La fin de cette étude bibliographique est donc consacrée d'une part à des résultats présentés lors de la conférence *Nuclear Plant Chemistry* en 2010 et d'autre part à des travaux de thèse plus anciens comparant différents traitements dont l'efficacité est ensuite testée en boucle.

Kanzaki *et al.* [Kanzaki et al., 2010] comparent trois méthodes de prétraitement mises en œuvre sur un alliage 690 et montrent qu'un traitement à 1100 °C sous dihydrogène humidifié (point de rosée 0 °C ou -30 °C) crée une couche d'oxyde relativement épaisse et enrichie en chrome. Cette couche s'avère stable après exposition au milieu primaire et conduit à un relâchement du nickel environ onze fois inférieur à celui d'un échantillon n'ayant pas subi le prétraitement sous dihydrogène humidifié [Kanzaki et al., 2010]. Les seuls éléments mineurs d'addition présents dans l'alliage de cette étude sont par ordre d'abondance Mn (0,3 at.%), Ti



(0,24 at.%), Al (0,14 at.%) et C (0,02 at.%) ; il est donc possible que l'effet de certains éléments comme le silicium ne soit pas pris en compte dans cette étude.

Il convient de signaler que les données publiées concernant cette étude sont incomplètes. La durée de traitement de pré-oxydation sous dihydrogène humide et le débit de gaz ne sont pas mentionnés. Par ailleurs, seule l'indication d'une couche d'oxyde *relativement épaisse* est faite ; une épaisseur d'environ 300 nm peut être déduite de la lecture d'un graphique de composition de l'oxyde [Kanzaki et al., 2010]. De même, la durée du recuit de l'échantillon servant de référence lors du test de relâchement de nickel ou l'état de surface de cet échantillon ne sont pas précisés. La morphologie de la couche d'oxyde obtenue —et à plus forte raison une éventuelle évolution au cours du test de relâchement du nickel— sont également passées sous silence. Le test de relâchement du nickel est effectué en autoclave statique, le comportement avec un écoulement n'est donc pas rapporté. Pour les auteurs, la résistance au relâchement du nickel est associée aux caractéristiques de la couche d'oxyde : sa teneur en chrome et son épaisseur [Kanzaki et al., 2010].

Dans le cadre d'une autre étude, la comparaison de l'efficacité de plusieurs traitements différents réalisés sur un alliage 690 face au relâchement du nickel met en avant une nette diminution du relâchement dans le cas des échantillons ayant subis une oxydation à haute température [Rives-Gabet, 2001]. Une comparaison est notamment faite entre une oxydation réalisée en milieu gazeux classique (ce type d'oxydation est donc nommé *oxydation conventionnelle*) et une oxydation réalisée en *post-décharge* (il s'agit d'une oxydation à l'aide d'un plasma<sup>5</sup>) entre 300 et 600 °C. Afin d'optimiser le prétraitement choisi, la tenue de la couche d'oxyde obtenue à l'aide d'un prétraitement potentiels est évaluée après une exposition de 1000 ou 1200 heures en boucle TITANE<sup>6</sup> ; le relâchement lui-même n'est pas quantifié, seul les échantillons exposés sont analysés. Avec les mêmes critères que dans le cas de l'étude de Kanzaki *et al.*, la teneur en chrome et l'épaisseur de la couche d'oxyde permettent de distinguer différents types de comportements ; quatre groupes peuvent être constitués : les trois premiers contiennent des échantillons issus d'oxydations conventionnelle et post-décharge, seul le quatrième ne comprend que des échantillons oxydés en post-décharge. Premièrement, les couches avec une faible teneur en chrome et une faible épaisseur (entre 4 et 30 nm) fournissent de mauvais résultats lors du test de relâchement. Selon l'auteur, ils sont dus à l'épaississement de la couche d'oxyde externe et/ou interne lors du tests de relâchement. Deuxièmement, les couches à forte teneur en chrome

<sup>5</sup>Plus de détails à ce sujet sont consultables dans la thèse de Christelle Rives-Gabet [Rives-Gabet, 2001]

<sup>6</sup>Conditions du test de relâchement :  $T = 325^{\circ}\text{C}$ , 155 bar,  $\text{pH}_{325^{\circ}\text{C}} \approx 7$ , 30 mL/kg d'hydrogène, teneur en oxygène de l'ordre du ppb, concentration en bore : 1000 ppm et en lithium : 2 ppm. L'autoclave en titane a un volume de 5 L avec un débit de fluide primaire de 10 L/h.

et à forte épaisseur (entre 40 et 92 nm) sont fortement contraintes lors de leur élaboration ; elles ont donc tendance à fissurer et à se décoller. Leur rôle protecteur vis-à-vis du substrat est alors impossible à assurer. Ce phénomène, attribué en partie à l'écart de coefficient de dilatation entre le substrat et l'oxyde de chrome, est d'autant plus marqué que la température d'oxydation est élevée. Troisièmement, les oxydes à forte teneur en chrome et à faible épaisseur (entre 9 et 22 nm) semblent pouvoir assurer une protection efficace malgré quelques résultats disparates au sein de ce groupe. Tout laisse à penser qu'une fissuration est possible si, comme pour le comportement précédent, la couche d'oxyde obtenue est contrainte, mais ces résultats sont les plus prometteurs. Enfin, l'aspect des oxydes à faible teneur en chrome et à forte épaisseur (entre 150 et 200 nm) n'est que très légèrement modifié par les test de relâchement (quelques particules d'oxyde supplémentaires sont visibles) et aucun phénomène d'oxydation interne due à la mise en contact avec le milieu primaire n'est constaté. Toutefois, une forte suspicion de contraintes dans la couche d'oxyde laisse craindre une perte de caractère protecteur par la création de fissures [Rives-Gabet, 2001].

Une autre série de comparaisons reprend des échantillons appartenant aux groupes précédemment défini comme les plus prometteurs suite à une exposition en autoclave (les groupes trois et quatre ci-dessus) et leur fait subir un test de relâchement en boucle. Ce but de ce test est la comparaison avec d'autres prétraitements de surface tels que le polissage électrolytique (électropolissage : cas considéré comme une référence), le décapage chimique, des oxydations aqueuses ou encore l'ajout de chrome par pulvérisation. Parmi ces traitements, une exposition de quatre heures dans un mélange  $Ar - 0,6\%O_2$  porté à 500 °C sous une pression de 250 Pa, soit une  $P(O_2)$  équivalente de 1,5 Pa, permet d'obtenir sur un substrat d'Inconel 690 une couche d'oxyde d'environ 14 nm très enrichie en chrome. L'épaisseur de cette couche s'avère stable lors d'un test de relâchement en boucle d'une durée de trois mois (2160 h) [Guinard et al., 2000]. Ce prétraitement permet également de relâcher dix fois moins de nickel qu'une éprouvette non traitée [Guinard et al., 2000]. Avant cette étude comparative, le meilleur résultat était obtenu avec un substrat électropoli : par rapport à un échantillon non traité, un facteur cinq sur la quantité de nickel relâché était gagné. La [figure 2.9](#) présente côte à côte des photographies obtenues par microscopie électronique à balayage des surfaces d'un échantillon non-traité et d'un échantillon ayant subi le prétraitement jugé optimal dans les deux études [Guinard et al., 2000] et [Rives-Gabet, 2001]. La présence de bâtonnets, formés par précipitation d'oxyde et/ou d'hydroxyde suite au relâchement de nickel [Carrette, 2002; Angeliu and Was, 1993] est typique de l'exposition d'un substrat d'Inconel surmonté d'un oxyde formé dans un milieu primaire simulé. La morphologie de la photographie de la [figure 2.9b](#) exempte de ces bâtonnets (ou autre

structure de type voiles, lamelles ou cristallites de ferrite de nickel formée par précipitation) montre bien la conservation du caractère protecteur de la couche d'oxyde issue du prétraitement vis-à-vis du relâchement.

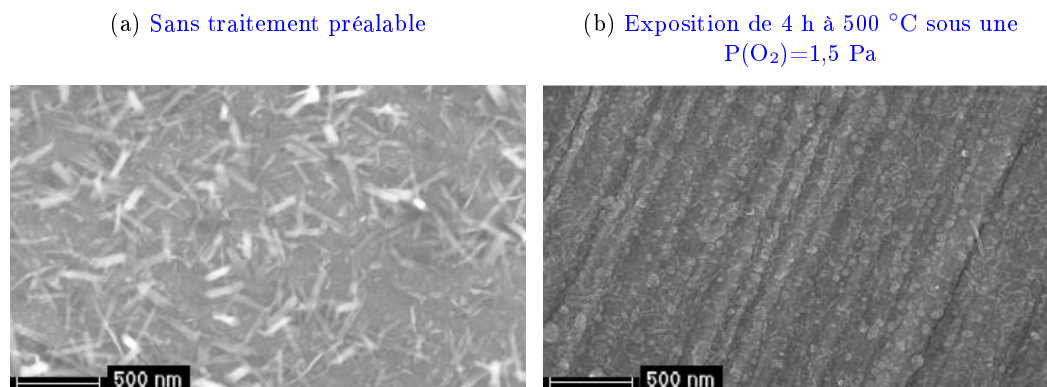


FIGURE 2.9 – Photographies MEB de la surface de deux échantillons d’Inconel 690 après un test de relâchement de trois mois en milieu primaire simulé.  
D’après [Guinard et al., 2000].

Suite à ces résultats, il semble qu’une couche d’oxyde capable de protéger l’Inconel lors d’une exposition à un milieu primaire doit satisfaire trois critères : (i) être couvrante et non-poreuse, (ii) être peu contrainte et enfin (iii), présenter une faible densité de défauts (notamment les joints de grains qui favorisent la diffusion) [Rives-Gabet, 2001]. Ce type de couche est désignée comme une *couche passivante* mais il est également possible de parler de *couche protectrice*.

Bilan

L’utilisation d’un prétraitement sur l’alliage 690 pour limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des REP semble prometteuse. Le but de l’étude présentée dans les chapitres suivants est d’utiliser les données collectées précédemment et d’étudier le comportement de l’alliage 690 à haute température afin de trouver un prétraitement industriellement applicable à la face interne des tubes des générateurs de vapeur avant leur mise en service dans une centrale.

## 2.5 Conclusions de l’étude documentaire et démarche adoptée

Exposé au milieu primaire des REP, l’alliage 690 subit une corrosion généralisée qui se traduit par la formation d’un oxyde duplex (dont la couche interne est enrichie en chrome) et le relâchement de cations fer et nickel dans le fluide primaire. Favoriser la formation d’une

couche de chromine continue avant l'exposition de l'alliage au milieu primaire apparaît comme une solution prometteuse en vue de limiter le relâchement du nickel dans le fluide primaire des REP. Une telle barrière à la diffusion du nickel pourrait être obtenue par un traitement d'oxydation sous gaz à relativement haute température (entre 600 et 900 °C ). Les conditions exactes (temps, nature de l'atmosphère oxydante, température, état de surface) dans lesquelles doivent être réalisées ces traitements, pour permettre la formation d'une couche de chromine continue mais suffisamment fine pour limiter les risques d'écaillage, restent à déterminer. L'utilisation de mélanges de gaz avec une teneur en dioxygène faible seraient souhaitable. En effet, certains traitements réalisés dans ces conditions se sont déjà montrés efficaces pour limiter le relâchement du nickel lors d'essais réalisés en laboratoire.

Le chapitre 3 permettra de se familiariser avec les différents paramètres que la présente étude fait varier. Il précisera les méthodes employées afin de caractériser les couches d'oxyde formées lors de l'oxydation de l'alliage 690 sous gaz à haute température. Puis une étude des cinétiques d'oxydation est présentée au chapitre 4, qui donnera notamment les ordres de grandeur des épaisseurs des couches d'oxyde formées sur un alliage 690 en fonction des paramètres dont l'influence est étudiée.

La suite des caractérisations utilisera des méthodes différentes et complémentaires afin de connaître la morphologie de la couche d'oxyde. Son aspect en surface et en coupe sera examiné. L'étude de sa composition permettra également de voir l'effet des différents paramètres expérimentaux utilisés.

L'étape suivante, qui constitue le chapitre 6, présentera des démarches et expérimentations spécifiquement conçues pour comprendre les phénomènes à l'origine de l'établissement de cette couche d'oxyde. Différents mécanismes d'oxydation seront avancés suivant les cas rencontrés.

Les données collectées au cours de ces travaux permettront de proposer un prétraitement susceptible de répondre à la problématique initiale de cette étude : limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des REP. Ce prétraitement sera éprouvé et les résultats de ce test constitueront le chapitre 7.

La conclusion de ces travaux sera suivie de quelques perspectives. Ces pistes éventuelles peuvent être des projets en cours ou des idées plus générales d'ouverture de ce sujet.

## Chapitre 3

# Matériau et Méthodes

**Monsieur RONDIN :** Mais vous ne savez pas tout !  
**Commissaire LALATTE :** Presque tout !  
Et nos chefs savent le reste !

Dans : *LES GASPARDS*, 1973

Pierre TCHERNIA, René GOSCINNY

CE chapitre présente dans un premier temps le matériau utilisé tout au long de cette étude : son rôle dans le contexte industriel, sa composition, sa microstructure. Les détails expérimentaux tels que la préparation de surface, l'analyse succincte du matériau avant les essais d'oxydation et les conditions d'exposition sont abordés. Dans un second temps, les différentes méthodes de caractérisation utilisées tout au long de cette étude sont présentées. Le principe général de la technique de caractérisation employée ainsi que les conditions couramment utilisées dans cette étude, le modèle de l'appareil utilisé et les buts visés par chaque méthode sont décrits méthode par méthode (MEB, MET, SDL, XPS, DRX, PEC et ATG).

### 3.1 Matériau

L'alliage utilisé dans ces travaux provient d'une partie d'une plaque de partition, composant localisé au bas du générateur de vapeur (GV) comme le montre la [figure 3.1](#). La plaque de partition a pour fonction de séparer la branche chaude de la branche froide au niveau de la boîte à eau des GV. Subissant des contraintes élevées, au voisinage des soudures, et constituant donc une potentielle zone à risque de fissuration, elle est réalisée en alliage 690 [Bioulac et al., 2004]. La composition de l'alliage 690 utilisé dans cette étude est donnée en [tableau 3.1](#).

L'alliage 690 est majoritairement constitué d'une solution solide austénitique et présente

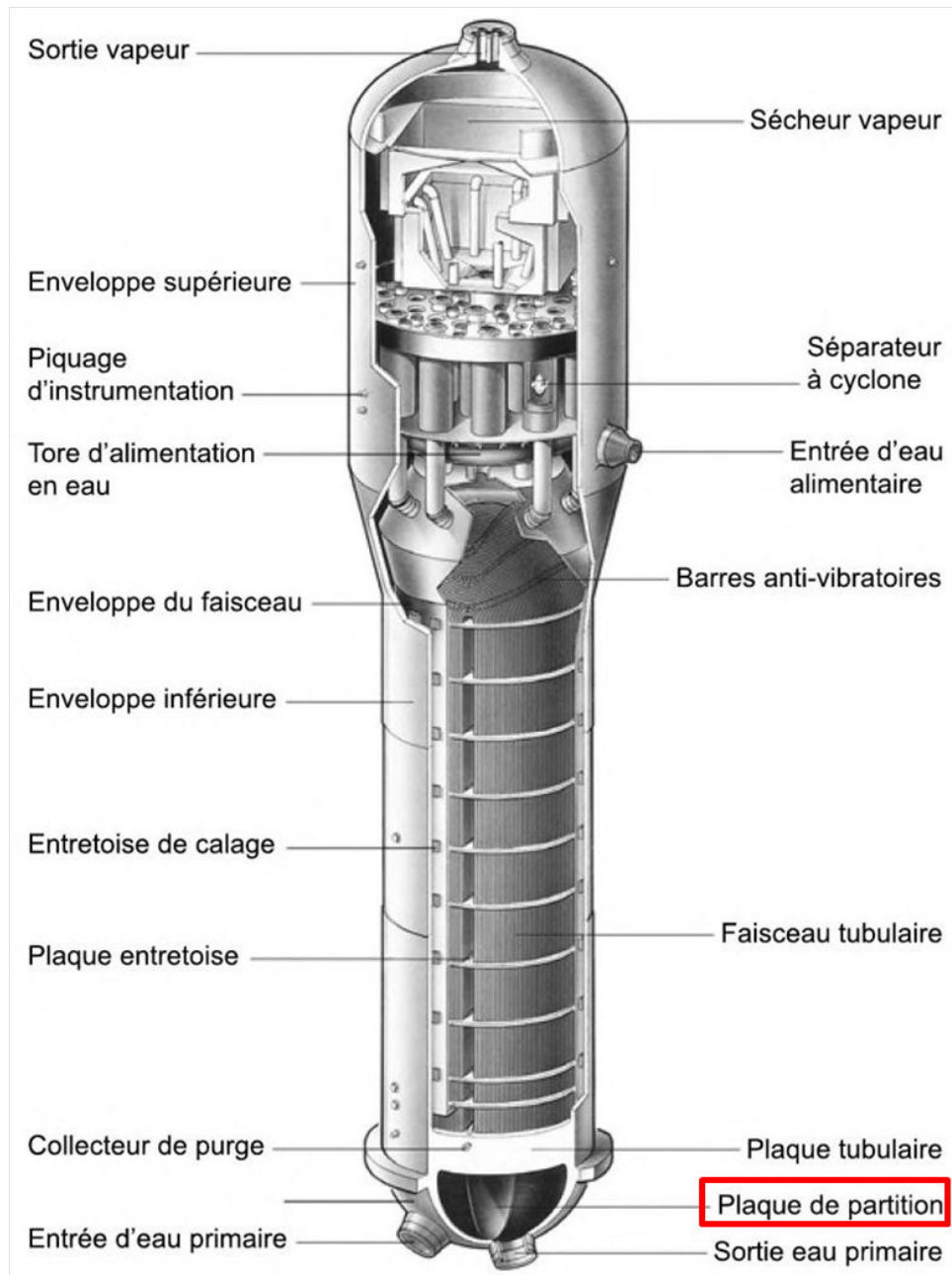


FIGURE 3.1 – Générateur de vapeur d'un REP. D'après [Coppolani et al., 2004].

TABLE 3.1 – Composition en pourcentages massiques (m.%) des éléments présents dans l'alliage 690 utilisé dans le cadre de cette étude. D'après le certificat d'analyse fourni par Tecphy.

Élément	Ni	Cr	Fe	C	Co	Mn	Al	Ti	Cu	Si	S	P
Pourcentage massique (m.%)	59,31	29,2	9,94	0,018	0,014	0,31	0,13	0,27	0,002	0,27	0,0005	0,007

donc une structure cubique à faces centrées. Des carbonitrides et des nitrures de titane peuvent également y être trouvés [Special Metals Corporation, 2009]. L'aspect d'un échantillon non-oxydé (c'est-à-dire avant l'essai d'oxydation) est visible sur la [figure 3.2](#)<sup>1</sup>. Les grains de l'alliage, comme montré sur la [figure 3.3](#), ont une taille d'environ 38  $\mu\text{m}$ , valeur en accord avec un travail précédent réalisé sur le même matériau [Marchetti-Sillans, 2007]. La taille des grains est calculée [Atkinson, 1988] sur deux images différentes de même grandissement. Cinq droites de longueurs connues sont tracées à l'horizontale (exemple sur la [figure 3.4](#)) puis à la verticale sur une même image ; ensuite, le nombre de grains traversés par ces droites est compté. La taille moyenne de chaque grain est alors estimée en divisant la longueur de la ligne par le nombre de grains traversés puis une moyenne de l'ensemble des résultats est effectuée (exemple dans le [tableau 3.2](#)).

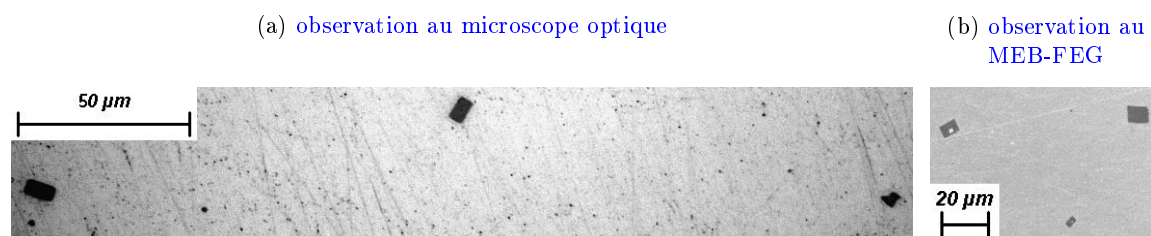


FIGURE 3.2 – Aspect de surface d'un échantillon d'alliage 690 poli miroir non-oxydé.

TABLE 3.2 – Mesures de taille de grains obtenues à partir de l'image présentée en [figure 3.4](#)

Largeur ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de grains	Taille moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )
605	15	40	<b>38</b>
658	17	39	
662	16	41	
653	21	31	
650	18	36	

Les [figures 3.2, 3.3 et 3.4](#) montrent des carbonitrides de titane de géométrie plaquettaire [Marchetti-Sillans, 2007] comme le confirme le profil de composition donné sur la [figure 3.5b](#)<sup>2</sup>. Ils sont présents en grand nombre dans tous les échantillons étudiés et sont facilement identifiables par leur forme géométrique, généralement rectangulaire. Leur fraction surfacique est d'environ 0,15%.

<sup>1</sup>Le MEB-FEG est un microscope électronique à balayage avec un canon à effet de champ dont le principe de fonctionnement et autres détails sont présentés plus loin dans ce chapitre en page 41.

<sup>2</sup>L'EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie) est une méthode d'analyse élémentaire de composition abordée plus loin dans ce chapitre lors de la présentation du MEB-FEG en page 41.

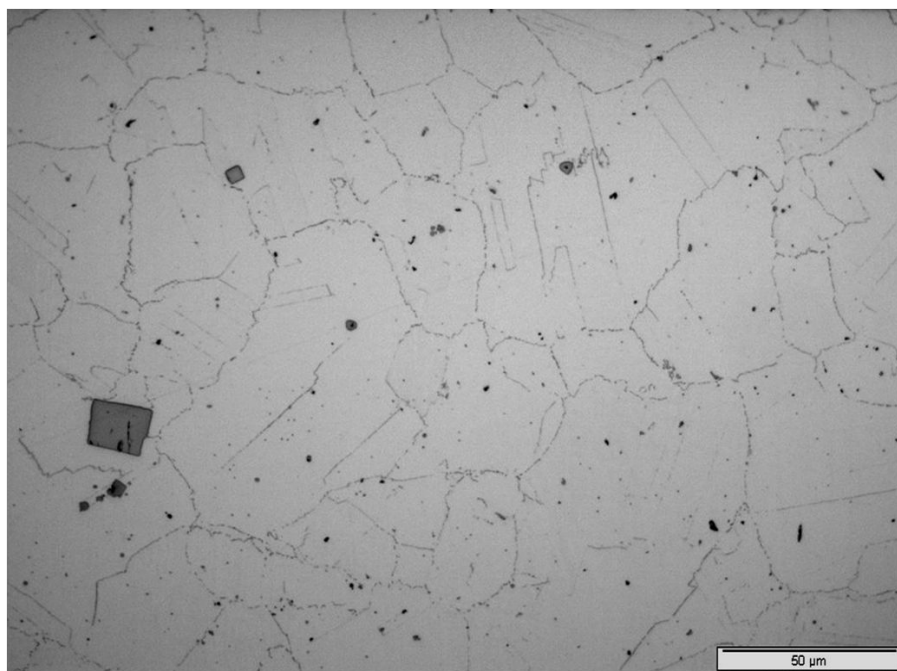


FIGURE 3.3 – Image optique d'un échantillon non oxydé après attaque électrolytique (5 secondes à l'acide oxalique à 100 g/L) mettant en évidence une taille de grains hétérogène d'environ 35  $\mu\text{m}$  en moyenne. Un carbonitride de titane est visible à gauche de l'image.

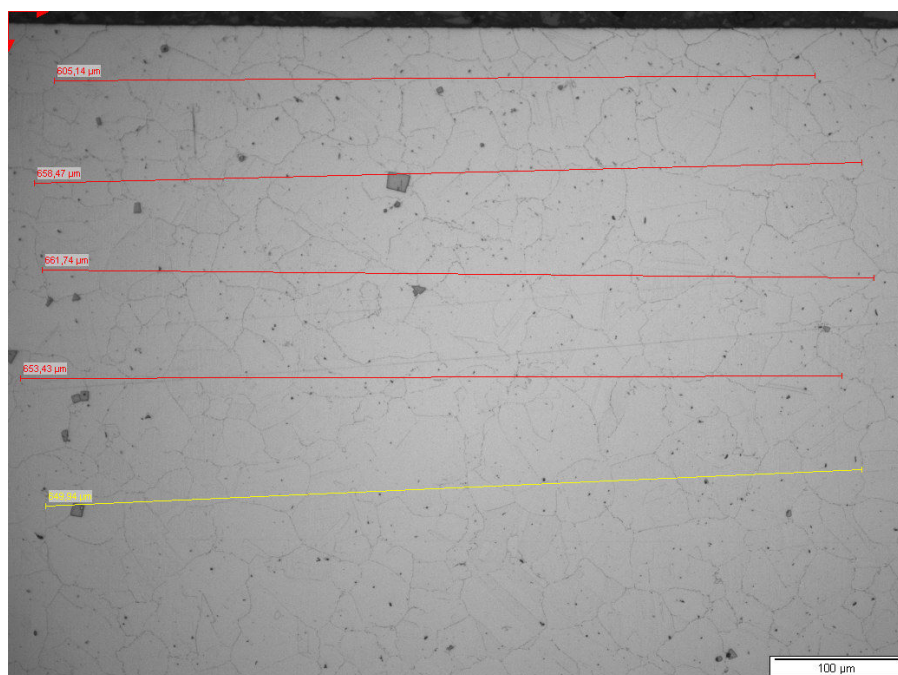
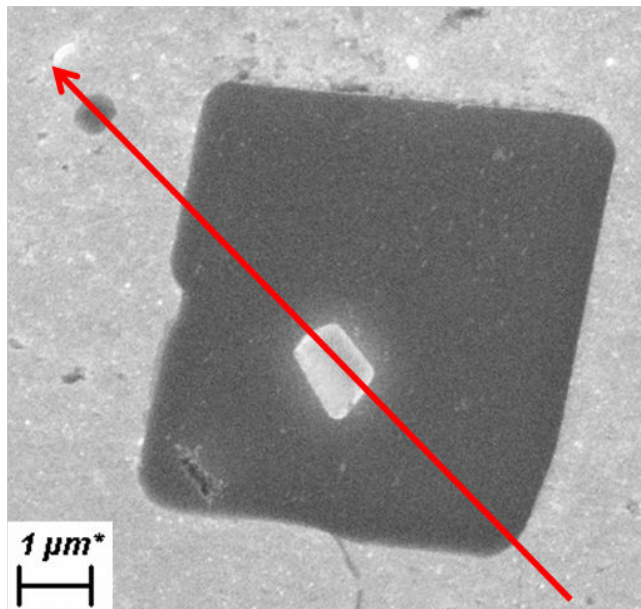


FIGURE 3.4 – Image optique d'un échantillon non oxydé après attaque électrolytique (5 secondes à l'acide oxalique à 100 g/L) mettant en évidence les droites permettant la mesure de la taille de grains sur une image.



(a) Observation au MEB-FEG



(b) Profil de composition obtenu par analyse EDS (électrons secondaires, 15 keV, distance de travail 6,1 mm)

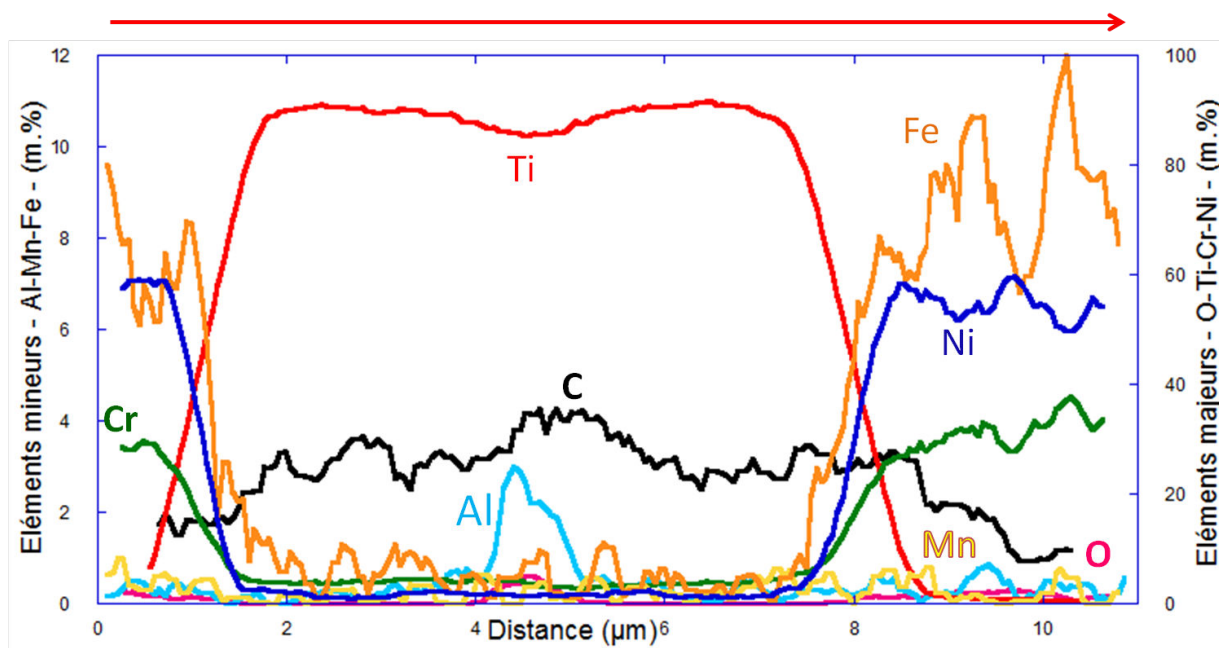


FIGURE 3.5 – Observation et analyse d'un carbonitride de titane.

## 3.2 Préparation des échantillons

### 3.2.1 Polissage

Les échantillons sont des plaquettes de forme rectangulaire (10x15x1 mm ou 10x30x1 mm), tous découpés par électroérosion dans un même bloc de matériau dans la même direction. Ils ont été polis afin d'obtenir un état de surface initial (c'est-à-dire avant l'essai d'oxydation) aussi reproductible que possible. Les arêtes des échantillons sont polies avec du papier SiC de grade 1200 afin de limiter d'éventuelles pollutions dues à la découpe. De plus, les coins des échantillons sont biseautés avec ce même papier afin de prévenir une éventuelle oxydation catastrophique pouvant amorcer des fissures dans la couche d'oxyde à partir des coins à angles droits du substrat. Les faces des échantillons sont polies avec du papier SiC jusqu'au grade 4000 puis de la pâte diamantée d'une granulométrie de 3 et 1  $\mu\text{m}$ . L'étape finale du polissage est faite avec de l'OPA-A : une suspension d'alumine (taille de grain 0,025  $\mu\text{m}$ , pH=4 ; Struers). Les échantillons sont ensuite rincés dans un bain à ultrason à l'eau distillée puis nettoyés individuellement à l'aide d'un coton imbibé d'acétone puis d'éthanol avant d'être séchés à l'air comprimé et conservés dans un dessiccateur. L'aspect final est dit miroir. La [figure 3.6](#) donne une idée de l'aspect des échantillons et de leur dimensions avant et après l'étape de polissage.

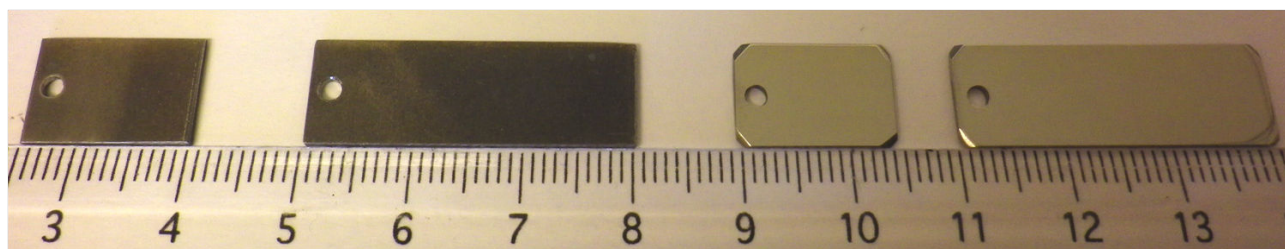


FIGURE 3.6 – Aspect des échantillons d'alliage 690 lors de la réception après électroérosion (gauche) et après polissage jusqu'à l'étape dite miroir (droite); les graduations au bas de la photo sont en centimètres.

Ces étapes de polissage permettent d'obtenir un état de surface miroir très lisse dont la rugosité a été estimée par microscopie interférométrique. La [figure 3.7](#) présente une cartographie optique de la surface d'un échantillon poli miroir avant oxydation et sert de base à un calcul de différence entre les points les plus hauts et les plus bas de cette image afin d'évaluer la rugosité arithmétique  $R_a$ . En moyenne, sur les échantillons testés, la rugosité est de 20 nm.

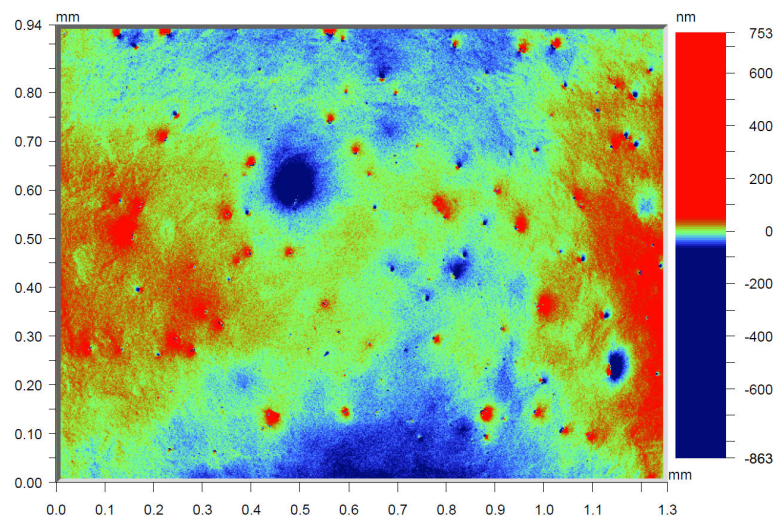


FIGURE 3.7 – Cartographie optique d'un échantillon d'alliage 690 poli miroir réalisée avec un microscope interférométrique afin d'obtenir une estimation de sa rugosité de surface.

### 3.2.2 Caractérisation de l'état de surface initial

#### 3.2.2.1 État de surface des échantillons polis miroir avant oxydation

Une fois l'étape de polissage effectuée, une caractérisation de la surface initiale peut être envisagée. Il s'agit en fait d'une part d'étudier la couche d'oxyde natif c'est-à-dire la fine couche d'oxyde qui se forme même à température ambiante ; en effet, une surface métallique est suffisamment réactive pour s'oxyder très rapidement dans les conditions d'un stockage sous air du laboratoire. D'autre part, cette étude permet d'examiner la composition de la surface polie miroir avant tout essai d'oxydation afin de se rendre compte d'une éventuelle pollution due à la préparation de l'éprouvette d'alliage 690.

Les profils présentés en [figure 3.8](#) sont réalisés par SDL<sup>3</sup>. La [figure 3.8a](#) permet de voir la composition globale de l'alliage ; les teneurs en chrome, fer et nickel étant respectivement de 32, 10 et 57 at.% d'après le fabricant, les pourcentages tirés de la [figure 3.8a](#) par SDL de 34, 11 et 55 at.% sont bien en accord avec la composition établie. La [figure 3.8b](#) met en évidence une très fine couche d'oxyde (moins de 10 nm) riche en silicium et aluminium. La présence de carbone est vraisemblablement une contamination organique de surface. La présence de silicium et d'aluminium en surface n'est ni surprenante ni gênante. En effet, ces deux éléments sont bien connus pour être très oxydables et former des oxydes très stables. De plus, dans l'alliage 690, il s'agit d'éléments d'alliage mineurs. Toutefois, l'aluminium et le silicium sont

<sup>3</sup>La SDL est la spectrométrie à décharge lumineuse dont le principe de fonctionnement et autres détails sont présentés plus loin dans ce chapitre en page 45.

tous les deux impliqués dans la procédure de polissage ; le léger enrichissement observé pourrait donc également résulter d'une contamination surfacique associée à cette étape de préparation des échantillons.

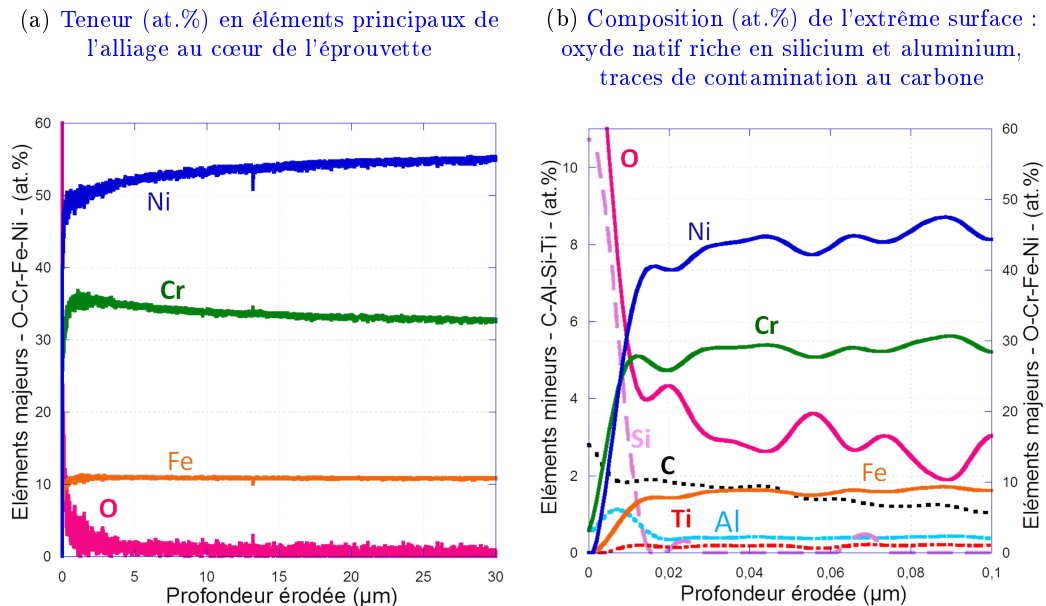


FIGURE 3.8 – Profils de composition obtenus par SDL pour un échantillon d'alliage 690 poli miroir non-oxydé.

### 3.2.2.2 Échantillons destinés à étudier l'effet de l'écrouissage sur l'oxydation

Certains échantillons ont été laminés manuellement à froid dans un laminoir à double cylindre jusqu'à des taux de réduction de leur épaisseur initiale de 20% et 40%, dans les huit directions possibles pour un tel laminage. Ils ont ensuite subi le même traitement de polissage que les échantillons non-laminés.

Le but d'un tel traitement est de générer une forte densité de défauts métallurgiques dans le matériau afin d'étudier l'impact de ces défauts sur la formation de la couche d'oxyde [Lefaix-Jeuland et al., 2011]. Avant de se pencher sur les effets du laminage sur l'oxydation, la première étape est d'identifier les effets d'un laminage sur le matériau initial non-oxydé. Les coupes transversales attaquées des échantillons sont visibles en [figure 3.9](#) pour les trois taux de laminage étudiés : 0 (référence), 20 et 40% de diminution d'épaisseur. La [figure 3.9](#) montre que le laminage provoque une faible diminution de la taille des grains ainsi qu'une certaine texturation. En effet, les grains semblent s'allonger dans le sens de laminage c'est-à-dire que les grains s'étirent parallèlement à la surface des échantillons ; ce trait de comportement est particulièrement marqué sur l'échantillon laminé à 40% ([figure 3.9c](#)).

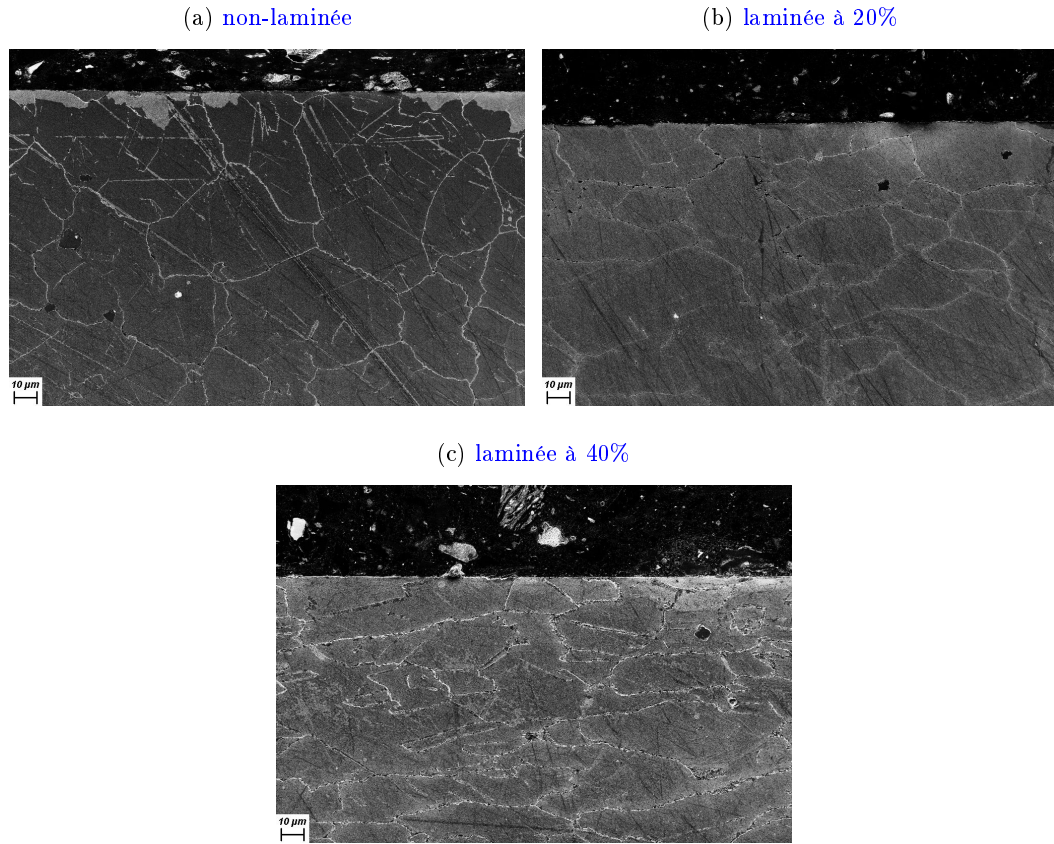


FIGURE 3.9 – Photographies MEB-FEG en coupe d'éprouvettes d'alliage 690 non-oxydées au même grandissement ( $\times 500$ ) à différentes réductions de leur épaisseur initiale puis polies miroir et attaquées électrolytiquement.

### 3.2.3 Échantillons destinés à étudier l'effet de la rugosité sur l'oxydation

Dissocier l'impact de la rugosité initiale de celui de l'écrouissage sur la formation de la couche d'oxyde s'avère souvent délicat. En effet, des polissages différents impliquent généralement différents taux d'écrouissage de surface. Afin de s'affranchir de ce phénomène, certains échantillons ayant subi un laminage de 40% sont polis au papier SiC jusqu'à un grade 1200 : la procédure de polissage allant habituellement jusqu'à la pâte diamantée —pour les éprouvettes "polies miroir"— est ici stoppée à un papier de grade 1200 pour faire varier la rugosité de surface. Les conditions d'écrouissage sévères mises en œuvre sur un échantillon laminé à 40% permettent alors de considérer que l'écrouissage induit par le polissage est négligeable. Ainsi il est possible de faire une distinction entre les effets dus à l'écrouissage et ceux liés à la rugosité de surface. Les échantillons sont ensuite soit polis miroir (avec une rugosité finale  $R_a = 20 \text{ nm}$ ) soit polis au papier SiC de grade 1200 (avec une rugosité finale  $R_a = 250 \text{ nm}$ ).

### 3.3 Conditions d'oxydation

Dans le présent travail, la quasi-totalité des essais d'oxydation est effectuée en thermobalance afin de suivre la cinétique d'oxydation *in situ*. Cette méthode offre aussi la possibilité de réaliser des expériences avec un gaz de composition contrôlée. De plus, le débit de gaz est également contrôlé et maintenu constant à une valeur de l'ordre de 3 L/h. Tous les essais ont été réalisés à 700 °C. La montée et la descente en température se font avec une rampe de 10 °C/min soit deux transitoires en température d'environ 70 minutes chacun. Pour la majorité des essais, la durée du palier isotherme est d'environ 300 h.

Lors des essais réalisés en thermobalance, quatre gaz différents ont été utilisés. Les détails des pressions partielles en dioxygène ( $P(O_2)$ ) mesurées sont donnés dans le [tableau 3.3](#); elles sont obtenues à l'aide d'une sonde Setnag située au plus près de l'échantillon<sup>4</sup>. Les quatre gaz qui ont servi à cette étude peuvent être classés en deux catégories : faible et forte  $P(O_2)$ ; en effet, les valeurs de  $P(O_2)$  trouvées dans chaque cas sont très proches comme le montre les données reportées dans le [tableau 3.3](#). Un résumé très succinct des atmosphères gazeuses utilisées tout au long de cette étude serait :

faible  $P(O_2)$  ( $\approx 10^{-6}$  bar) : He 4.6 et Ar 4.5

Les impuretés en dioxygène principalement jouent le rôle de l'oxydant.

forte  $P(O_2)$  ( $\approx 0,2$  bar) : air synthétique et Ar – 20% $O_2$

Le dioxygène est l'espèce oxydante.

TABLE 3.3 – **Partie gauche : pressions partielles en dioxygène relevées au cours d'expérimentations en thermobalances avec une sonde Setnag *in situ*.**

**Partie droite : teneurs théoriques maximales en impuretés indiquées par le fournisseur (valeurs en gris : composants majoritaires du mélange; "#" : donnée non précisée).**

	P(O <sub>2</sub> ) expérimentales moyennes par gaz (bar)		Type d'impureté et teneurs théoriques max. (ppmv)					
			O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO/CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HC
Faible P(O <sub>2</sub> )	He 4.6	$1,6 \cdot 10^{-6}$	5	5	#	20	#	1
	Ar 4.5	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5	5	#	#	#	#
Forte P(O <sub>2</sub> )	Ar – 20%O <sub>2</sub>	$1,9 \cdot 10^{-1}$	19,9%	0,6	0,02	1	#	0,02
	Air	$2,0 \cdot 10^{-1}$	20,5%	5	0,5	79,5%	0,1	#

Il est à noter que les expérimentations menées en thermobalance sont limitées dans le temps à la quantité de gaz contenue dans une bouteille et il est alors délicat de faire des expérimentations dont la durée atteint ou dépasse le millier d'heure. Quatre essais de plus longue durée (deux de 970 h et deux de 2464 h) ont été réalisés sous air du laboratoire dans un four à moufle Thermo

<sup>4</sup>Un descriptif détaillé de ce dispositif est disponible à la fin de ce chapitre en page 53



Scientific Heraeus M 110. Les échantillons troués sont suspendus à un support en alliage 690 sur des fils en acier inoxydable. Le traitement est également effectué à 700 °C avec une rampe de montée de 10 °C/min (en revanche la descente en température n'a pas de vitesse imposée autre que celle de l'inertie thermique du four).

### 3.4 Méthodes de caractérisation utilisées

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées lors de cette étude. Elles sont ici présentées de façon aussi complète que possible afin de bien détacher le principe de fonctionnement permettant les analyses des résultats et discussions qui viendront dans la suite. Outre la thermogravimétrie qui représente dans ces travaux autant un dispositif d'essai d'oxydation qu'un moyen de caractérisation de la cinétique associée, les **techniques de caractérisation post-oxydation** sont présentées dans l'ordre de l'importance qu'elles ont prises au cours de l'étude. Ainsi la microscopie électronique à balayage (MEB) permet une observation de la morphologie de surface des échantillons et des vues en coupe de la couche d'oxyde ; l'utilisation d'un canon à émission de champ (MEB-FEG) permet d'affiner certaines de ces observations. La microscopie électronique en transmission (MET) permet quant à elle une observation d'une lame mince de matériau (épaisseur d'environ 100 nm) avec une très bonne résolution ; elle est en cela complémentaire des observations en coupe réalisées au MEB car elle donne des informations plus précises mais à une échelle plus locale. La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) donne accès à l'évolution de la composition de l'échantillon en fonction de la profondeur analysée. Cette méthode est mise en parallèle avec les résultats obtenus par spectrométrie de photoémission à rayons-X (XPS pour l'anglais *X-ray photoelectron spectroscopy*) ; utilisée de façon non destructive, l'XPS permet de connaître les éléments présents dans les premiers nanomètres de la couche observée ainsi que leur environnement chimique. La structure cristallographique de l'oxyde est étudiée par diffraction des rayons-X (DRX). Ses propriétés semi-conductrices sont caractérisées par photoélectrochimie (PEC). Enfin, la thermogravimétrie constitue la dernière et plus importante méthode de caractérisation utilisée dans ces travaux avant de passer au chapitre suivant sur l'exploitation des résultats de cinétique.

*Le marquage à l'or et la boucle PETER ne sont pas abordés ici. Ces deux autres techniques de caractérisation respectivement utilisées pour la détermination du mécanisme de croissance et les essais de relâchement du nickel sont présentées de façon spécifique respectivement dans le chapitre 6 en page 136 et dans le chapitre 7 en page 174.*

### 3.4.1 MEB : microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est particulièrement adaptée à l'étude des métaux puisque cette technique d'analyse doit être appliquée sur des échantillons conducteurs électriques. Un faisceau d'électrons issu d'un filament de tungstène chauffé est focalisé sur le matériau et interagit avec l'échantillon étudié. Dans le cas présent, l'appareil possède un canon à effet de champ (en Anglais *Field Emission Gun*, il est alors question d'un MEB-FEG) et la source n'est plus un simple filament de tungstène mais une pointe de tungstène. Les particules énergétiques que sont les électrons sont accélérées à l'aide d'une anode et arrivent sur le matériau. Le signal recherché dans l'analyse d'un échantillon avec un MEB est la réponse de l'interaction du faisceau électronique avec la matière. La MEB permet de s'intéresser à trois types de particules : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayonnements X. Chacune des réponses liées à ces modes d'interactions est analysée par des détecteurs spécifiques. Un MEB utilisé en détectant les électrons secondaires, dont l'arrachement est schématisé en [figure 3.10a](#), fournit une topographie de la surface du matériau observé. Dans le cas des électrons rétrodiffusés, les électrons du faisceau incident du MEB pénètrent la matière et s'enfoncent dans les couches électroniques internes des atomes puis sont réémis vers la surface comme le schématise la [figure 3.10b](#). Cette utilisation du MEB permet de déterminer, avec certaines limites, la nature des éléments chimiques constitutifs de l'objet observé et donne une image en composition et dans une certaine mesure de l'homogénéité de l'échantillon. La microanalyse-X est une analyse élémentaire de composition qui s'intéresse au résultat de l'interaction des électrons du faisceau avec les électrons de cœur des atomes. Les électrons incidents excitent des électrons de cœur comme le montre la [figure 3.10c](#). Ces électrons sont excités sur des niveaux supérieurs et, en redescendant vers leur niveau d'énergie fondamentale, se libèrent d'une partie de leur surplus d'énergie. Cette énergie, émise sous forme de photons, appelés encore rayons-X, est détectée en EDS (pour l'anglais *Energy Dispersive Spectroscopy*, soit « spectrométrie à dispersion d'énergie » en français) et chaque quantité d'énergie est spécifique d'un élément particulier de la classification périodique. Il est alors possible de donner la composition du matériau étudié. L'excitation en rayons-X porte sur environ quelques  $\mu\text{m}^3$  de matériau. Ce volume est représenté par la poire de diffusion des différents électrons sur la [figure 3.11](#). Il est également possible de trouver une technologie supplémentaire nommé WDS (acronyme anglais de *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) pour affiner encore les résultats obtenus avec l'EDS.



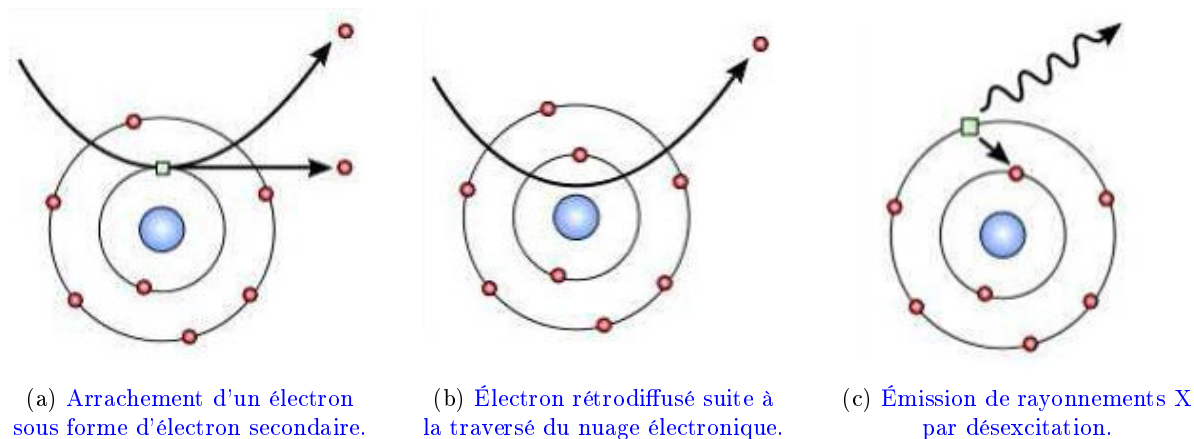


FIGURE 3.10 – Interactions mises en jeu dans le fonctionnement d'un MEB.  
D'après [UNS, 2012; Perrin, 2014].

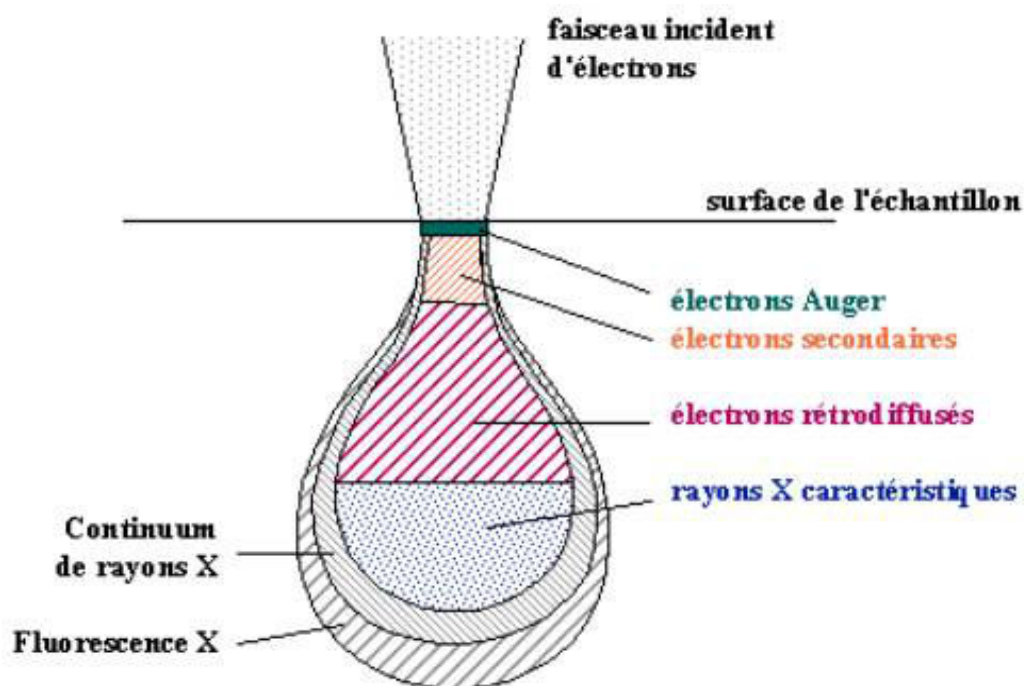


FIGURE 3.11 – Poire d'interaction. D'après [Barret, 2004].

Dans la présente étude, lors des observations de surface les échantillons oxydés ne subissent pas d'autre traitement qu'un passage à l'air comprimé afin de les nettoyer d'éventuelles poussières ou contaminations de surface post-oxydation avant d'être introduits dans la chambre du microscope. Ainsi, la MEB telle qu'elle est utilisée dans cette étude est sans aucun impact sur l'échantillon. D'autres observations utilisent la microscopie électronique à balayage dans des conditions similaires mais sur des échantillons oxydés puis enrobés. La technique d'enrobage est détaillée en annexe en page 196. La caractérisation de l'état de surface du matériau est assurée de façon quasi exclusive par l'interaction avec les électrons secondaires. L'appareil utilisé est un MEB-FEG de type Karl Zeiss 1525. Avec le dispositif expérimental en place, deux jeux de paramètres seront exploités :

- **pour les analyses élémentaires (EDS)**, effectuées avec un *Bruker AXS Flash detector 4010*, une distance de travail de 6 à 6,5 mm avec une tension d'accélération de 15 keV permet d'obtenir un signal suffisant pour analyser les éléments présents dans l'alliage 690 ;
- **pour l'imagerie**, une distance de travail aux alentours de 3 mm avec une tension d'accélération de 3 keV est utilisée.

Deux types de détecteurs d'électrons secondaires sont disponibles dans l'appareil utilisé et ils donnent des informations complémentaires. Le détecteur « SE2 » est un détecteur d'électrons secondaires classique, placé dans la chambre d'analyse, il permet une observation de surface de l'échantillon. Le détecteur « InLens » est, comme le laisse deviner son nom, positionné dans la colonne, près des lentilles de focalisation du faisceau. De par son positionnement dans le bas de la colonne du MEB et sa forme annulaire, ce détecteur est très sensible aux informations de surface. Il est inefficace aux faibles grossissements et performant pour les grossissements importants. Toutefois, ce gain en résolution se fait au détriment des informations topologiques puisque ce détecteur a tendance à « écraser » l'image en intensifiant les phénomènes d'extrême surface.

### 3.4.2 MET : microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET, ou TEM pour l'anglais *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie électronique qui, comme la MEB, permet d'obtenir une image à partir des interactions électroniques entre un faisceau incident et les électrons du matériau à étudier. Les différents éléments constitutifs d'un microscope électronique en transmission sont présentés en [figure 3.12](#). L'interaction entre le matériau et les électrons dans la MET est différente par rapport à la MEB, l'information est obtenue une fois le volume à analyser traversé de part en part. La préparation nécessaire pour l'échantillon est alors longue et délicate : la zone d'étude doit être choisie avec soin et affinée. En revanche, le faisceau étant bien focalisé et le volume analysé petit, les détails observables au MET sont très fins, la résolution est inférieure à 10 nm.

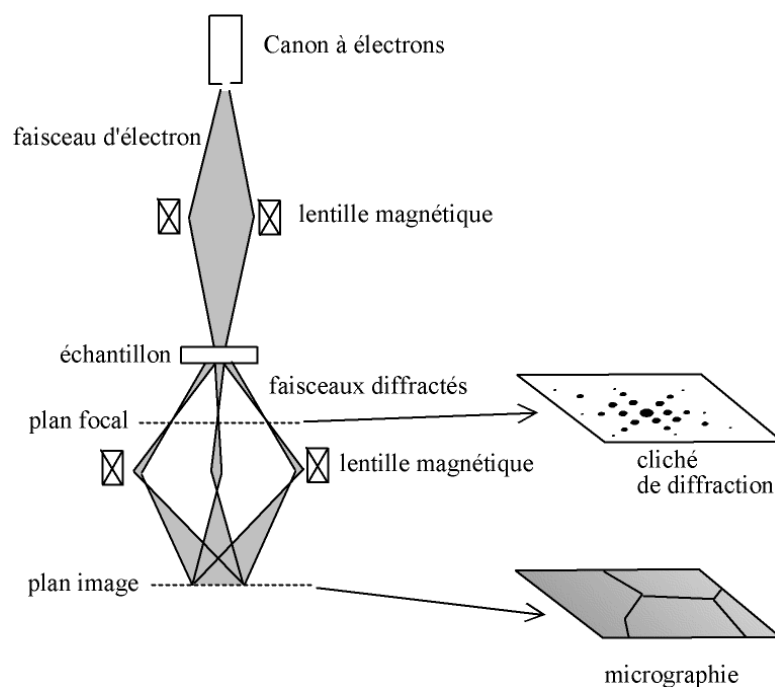


FIGURE 3.12 – Schéma présentant les composants d'un MET. D'après [Dang Ngoc Chan, 2014].

Dans cette étude, la lame mince de matériau étudiée a été protégée en surface avec un dépôt de tungstène puis son extraction et son amincissement ont été réalisés avec un faisceau d'ions focalisés (FIB pour l'anglais *Focussed Ion Beam*) Dual Beam Strata 400S de FEI. Le microscope électronique en transmission utilisé est un TEM Tecnai Osiris 200 kV de FEI avec système EDAX. La préparation des lames et leurs caractérisations ont été effectuées par Ludovic Couture et Karine Rousseau à Serma Technologies, site de Grenoble ; toutes les images MET présentées dans ce rapport sont le fruit de leur travail.

### 3.4.3 SDL : spectrométrie à décharge lumineuse

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) est également désignée avec l'acronyme GD-OES pour l'anglais *Glow Discharge - Optical Emission Spectrometry*. Le principe de fonctionnement, supporté par un schéma en [figure 3.13](#), est celui d'une érosion de matière dont les éléments expulsés sont analysés après un bombardement d'ions. Plus précisément, de l'argon est introduit dans une chambre sous basse pression. L'application d'un champ radiofréquence (RF) entre les deux électrodes (l'échantillon jouant le rôle d'une cathode et une anode en cuivre) crée le phénomène de décharge lumineuse. Cette décharge amorce l'érosion des atomes à la surface de l'échantillon à observer qui, une fois arrachés, sont excités ou ionisés par le plasma. Lorsqu'ils retournent à leur état fondamental, l'énergie émise est caractéristique de l'élément expulsé et un polychromateur peut alors faire le tri entre les différentes longueurs d'onde.

Le cycle décharge/expulsion/analyse est répété de nombreuses fois<sup>5</sup> et chaque cycle donne des informations sur la portion suivante de la profondeur de l'échantillon. Théoriquement l'information est accessible monocouche par monocouche. Mais en pratique la rugosité de l'échantillon perturbe l'érosion donnant une résolution en profondeur d'environ 1 à 2 nm dans le meilleur des cas.

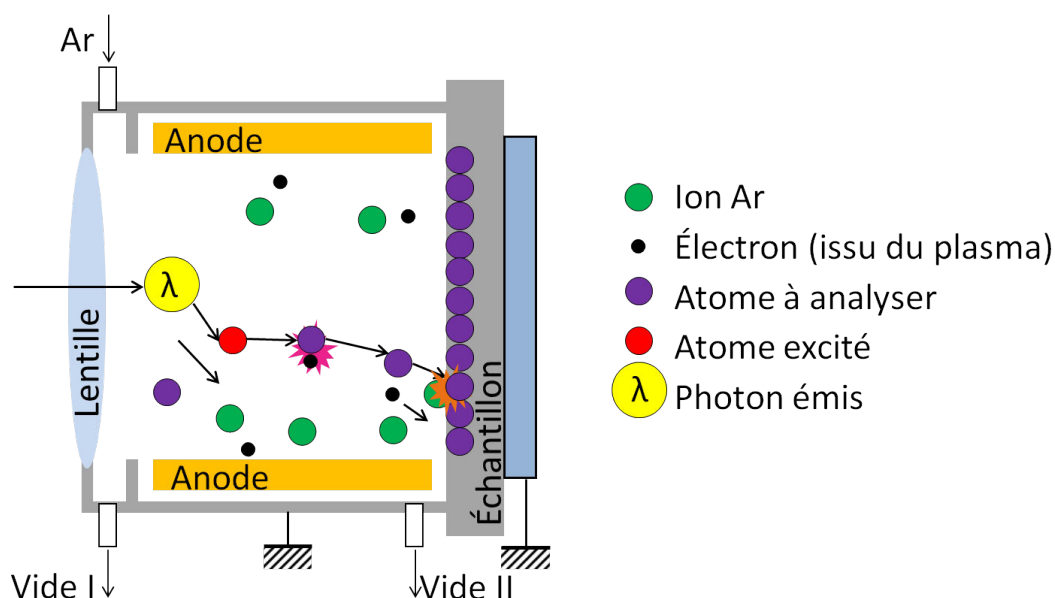


FIGURE 3.13 – Schéma de principe de la spectrométrie à décharge lumineuse.  
Reproduit et traduit d'après [NSSS, 2015].

Cette technique d'analyse permet d'avoir un profil de composition en profondeur d'un échan-

<sup>5</sup>La cadence d'acquisition est comprise entre 10 à 1000 points/seconde; le générateur fonctionne à 13,53 MHz.

tillon conducteur ou isolant tant qualitativement que quantitativement (pour peu que des étalons de référence soient disponibles pour une calibration). L'appareil utilisé dans cette étude est un Horiba, Scientific, modèle GD-profiler 2. Les conditions d'analyse sont une pression de 1000 Pa et une puissance RF de 25 W en mode non pulsé. L'aire analysée est un disque de 4 mm de diamètre et permet également d'avoir une vue d'ensemble du matériau tout en ciblant une zone définie.

### 3.4.4 XPS : spectrométrie de photoémission à rayons-X

L'XPS (en anglais, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, soit « spectroscopie de photoélectrons induits par rayons-X ») se base sur le principe de la photoémission résumé en [figure 3.14](#). Elle consiste à irradier le matériau étudié avec des photons d'énergies suffisamment élevées (rayons-X) pour ioniser les atomes du matériau qui va ainsi émettre des électrons issus des niveaux de cœur appelés photoélectrons. Le libre parcours moyen des photoélectrons reste faible. De fait, environ 10 nm d'épaisseur peuvent être analysés. L'énergie du photoélectron émis va alors dépendre de plusieurs paramètres et suit l'[équation \(3.1\)](#) :

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad \left\{ \begin{array}{l} E_k : \text{ l'énergie cinétique mesurée de l'électron ;} \\ h\nu : \text{ l'énergie du photon incident ;} \\ E_B : \text{ l'énergie de liaison ;} \\ \Phi : \text{ un facteur de correction qui dépend du spectromètre et de l'échantillon.} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

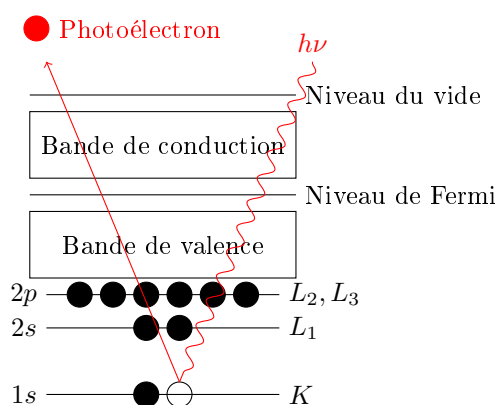


FIGURE 3.14 – Principe de l'émission d'un photoélectron exploitée en XPS. Adapté d'après [Laurin, 2015].

Or l'énergie de liaison des électrons varie selon la nature de l'atome, l'orbitale sur laquelle ils se trouvent et l'environnement de l'atome. L'analyse du spectre peut donc fournir des informations sur la surface étudiée : la nature des éléments présents, la composition de la surface et l'environnement de l'atome étudié.

Dans le travail qui suit, l'appareil utilisé est un spectromètre Thermo Scientific, Escalab 250 Xi avec une source de rayons-X (raie  $k_\alpha$  de l'aluminium) d'énergie 1486,6 eV ; la surface d'analyse a un diamètre 900  $\mu\text{m}$ . La résolution des spectres obtenus en énergie est d'environ 0,1-0,2 eV. L'XPS est utilisée de façon non-destructive puisque la matière n'est théoriquement pas dégradée au cours des essais ; la possibilité d'éroder la surface monocouche par monocouche pour analyser le matériau en profondeur par tranches successives avec une résolution de l'ordre du nanomètre n'est pas exploitée. Il est ainsi possible d'utiliser un échantillon déjà étudié en XPS pour une deuxième analyse avec un autre appareil (généralement la SDL).

### 3.4.5 DRX : diffraction des rayons-X

Un cristal est un empilement périodique tridimensionnel d'atomes. Cette structure peut être simplifiée par les points noirs de la [figure 3.15](#). L'une des solutions pour déterminer une telle structure est la diffraction des rayons-X, dont les longueurs d'ondes comprises entre 0,1 Å (rayons-X durs) et 50 Å (rayons-X mous), sont de l'ordre des distances qui séparent les plans atomiques dans un cristal. Lorsque le matériau cristallin à étudier est irradié par un fin faisceau de rayons-X, chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions. Les ondes issues des différents atomes interfèrent de façon constructive ou destructive, faisant apparaître dans le premier cas des pics caractéristiques de la structure du cristal. En effet, lorsque les interférences sont constructives elles suivent l'[équation \(3.2\)](#) dite loi de Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad \left\{ \begin{array}{l} d : \text{ distance entre deux plans cristallins appelée distance interréticulaire ;} \\ \theta : \text{ angle de Bragg (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le détecteur) ;} \\ n : \text{ nombre entier appelé ordre de réflexion ;} \\ \lambda : \text{ longueur d'onde des rayons-X incidents.} \end{array} \right. \quad (3.2)$$

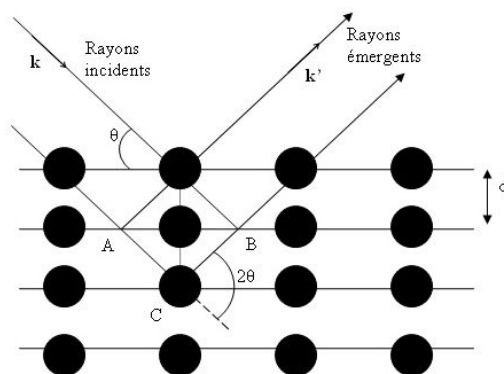


FIGURE 3.15 – Schématisation de l'interaction d'un rayon-X et des plans réticulaires avec les notations de la loi de Bragg. D'après [Aronica and Jeanneau, 2009].

De telles interférences donnent naissance à des pics de diffraction satisfaisant la loi de Bragg. La [figure 3.15](#) montre la réflexion des rayons-X par une famille de plans réticulaires. Grâce aux pics ainsi obtenus après exposition de l'échantillon aux rayons-X, il est possible de trouver les distances entre les différents plans réticulaires et donc de savoir quelle est la structure cristalline du matériau étudié.

Cette méthode non destructive permet donc de faire la différence entre deux composés de formule identique mais d'arrangement cristallin distincts comme par exemple l'élément carbone qui peut se présenter sous forme graphite ou diamant : un seul élément de la classification périodique présent dans les deux cas mais deux structures cristallines bien distinctes qui influent fortement sur le comportement macroscopique du matériau. Dans le cadre de cette étude c'est la distinction entre les formes cristallines qui permettra de détecter les différents oxydes présents à la surface du matériau. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un tube de cuivre de longueur d'onde 1,53 Å utilisé principalement en mode  $\theta - 2\theta$  avec un angle variant de 10 à 120 °.

### 3.4.6 PEC : photoélectrochimie

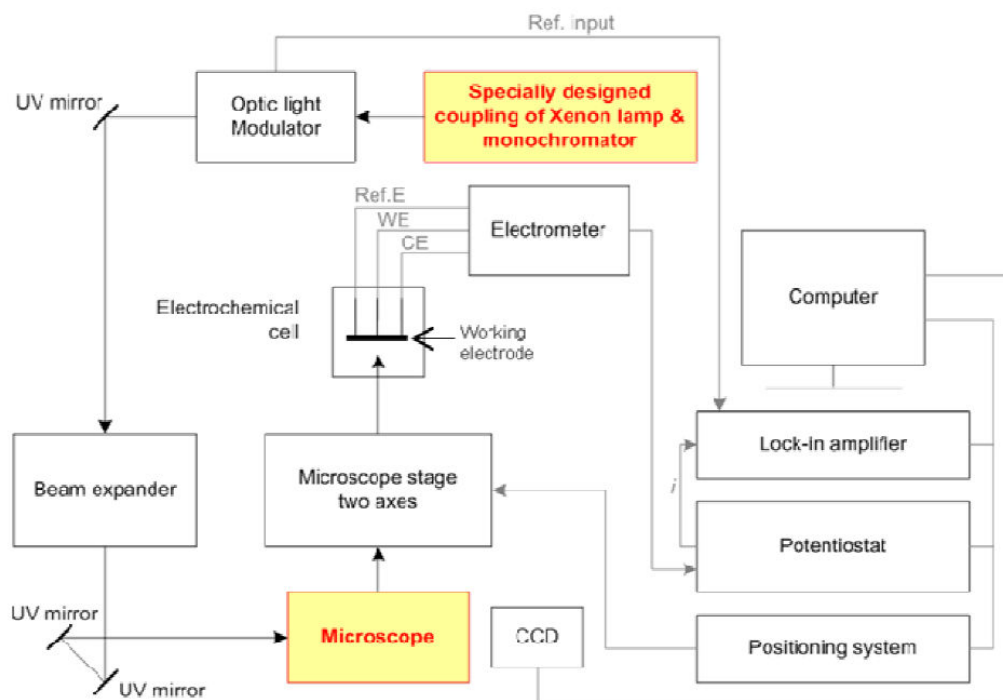
*Les informations concernant la photoélectrochimie données dans les pages suivantes sont succinctes et partielles. Pour davantage de détails sur la théorie et la technique de PEC, différentes références peuvent être consultées : [Wouters et al., 1997; Marchetti-Sillans, 2007; Wouters et al., 2008; Loucif, 2012].*

#### 3.4.6.1 Matériel et conditions utilisés en photoélectrochimie

Les caractérisations de photoélectrochimie présentées dans ces travaux ont été réalisées au SIMaP de Grenoble en collaboration avec Bárbara Peluzo sous la supervision d'Yves Wouters. Le montage utilisé est celui décrit par [Loucif, 2012] et présenté en [figure 3.16](#).

Le montage utilisé a été développé au SIMaP et la cellule d'étude en elle-même se compose d'un montage potentiostatique à trois électrodes avec un électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM), une électrode auxiliaire en platine et l'électrode de travail qui est la couche d'oxyde de l'échantillon étudié. Ces trois éléments sont montés sur un couvercle spécial représenté en [figure 3.16b](#). Il est à noter que l'échantillon placé dans un porte-échantillon spécifique en téflon n'est utilisable que d'un côté car la face non étudiée est rayée afin d'assurer un bon contact électrique avec le reste du montage. Les trois électrodes sont plongées dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,1 mol/L à pH 8. L'électrode de travail est polarisée par rapport à l'électrode de

(a) Schéma du montage de caractérisation photoélectrochimique.



(b) Schéma en vue de dessus et en coupe de la cellule photoélectrochimique.

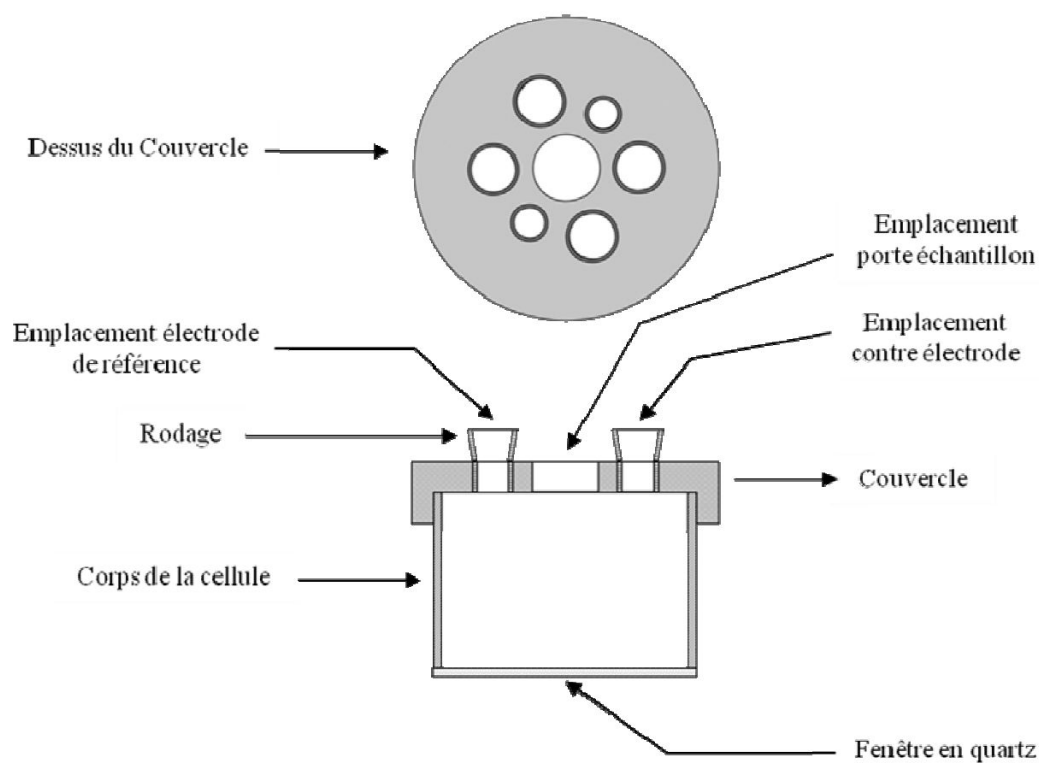


FIGURE 3.16 – Dispositif utilisé en photoélectrochimie. D'après [Loucif, 2012].



référence avec un potentiostat. Un faisceau lumineux focalisé issu d'une lampe au xénon éclaire l'échantillon à travers la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour créer l'effet photoélectrochimique.

### 3.4.6.2 Généralités sur les semi-conducteurs et les structures de bandes

Pour un atome isolé, les énergies des électrons ne peuvent être que de valeurs finies et déterminées car elles sont quantifiées. Lorsque plusieurs atomes interagissent, chaque atome crée autant de nouveaux niveaux d'énergie qu'il a d'atomes voisins. Dans un solide, les atomes sont si proches les uns des autres que les électrons de chaque atome interagissent avec leurs voisins. Ainsi les niveaux électroniques accessibles aux électrons ne sont plus discrets et en nombre finis comme pour un atome isolé mais forment des bandes d'énergie. Les électrons occupent donc ces niveaux énergétiques en commençant par ceux dont l'énergie est la plus basse. La dernière bande complètement remplie est nommée la **bande de valence** et la première bande au-dessus de la bande de valence est la **bande de conduction** (partiellement remplie ou vide). Les électrons présents dans cette bande sont délocalisés et se sont eux qui participent à la conduction électrique. Entre les bandes de valence et de conduction, la bande qui ne peut pas contenir d'électron est la **bande interdite**. La largeur de cette bande interdite est appelée **gap** (valeur donnée en électron-volts de symbole eV).

Les matériaux peuvent être classés en trois catégories grâce à leurs propriétés de conduction électrique : les matériaux conducteurs électriques, isolants ou semi-conducteurs. Un matériau est un conducteur électrique si sa bande de plus haute énergie n'est pas entièrement occupée. Si l'écart entre les bandes de valence et de conduction est trop grand (dès environ 6 eV à température ambiante) les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction et le matériau est un isolant. Enfin, si l'écart entre les bandes de valence et de conduction existe mais est assez faible pour que des électrons puissent traverser ce *gap* le matériau est dit **semi-conducteur**.

Les niveaux énergétiques sont repérés avec trois niveaux d'énergie notés  $E_c$ ,  $E_v$  et  $E_F$ .  $E_c$  est le niveau le plus bas de la bande de conduction et  $E_v$  est le niveau le plus haut de la bande de valence. L'écart entre ces deux niveaux énergétiques est nommé le **gap**, et son énergie, notée  $E_g$ , donnée par  $E_g = E_c - E_v$ . Enfin,  $E_F$  est le **niveau de Fermi** c'est-à-dire le niveau d'énergie le plus élevé occupé par des électrons à la température de 0 K. Il représente le potentiel chimique des électrons dans le matériau. Pour un semi-conducteur, le niveau de Fermi est toujours situé dans la bande interdite.

Les semi-conducteurs sont capables de conduction électrique. Cette dernière est assurée par des porteurs de charge électrique qui peuvent être des électrons ou des absences d'électrons

appelées "trous". Un matériau semi-conducteur dont la conduction est assurée majoritairement par les électrons est un semi-conducteur de *type*  $-n$  et, à l'inverse, si les trous sont les porteurs de charge majoritaires, il s'agit d'un semi-conducteur de *type*  $-p$ . La conduction électrique au sein d'un semi-conducteur étant généralement assez faible, elle peut être améliorée soit en apportant directement de l'énergie au matériau (sous forme de chaleur ou de lumière par exemple) soit en ajoutant des porteurs de charge, c'est la technique du dopage. Le semi-conducteur est alors qualifié d'extrinsèque par opposition à un semi-conducteur intrinsèque c'est-à-dire sans ajout d'impuretés, d'atomes étrangers. Dans un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi est situé au milieu de la bande interdite, à égale énergie de la bande de valence et de la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs de *type*  $-n$  (respectivement *type*  $-p$ )  $E_F$  est plus proche de  $E_c$  (respectivement  $E_v$ ).

### 3.4.6.3 Principe de la photélectrochimie

Lorsqu'un semi-conducteur est placé au contact d'un électrolyte, dans un cas idéal, un équilibre local se forme entre les deux matières en contact. Une zone formée du côté semi-conducteur pour accommoder ces changements dans les niveaux énergétiques des électrons est appelée **zone de charge d'espace** et son épaisseur varie de 10 à 1000 nm ; il est à noter qu'une couche se forme également dans l'électrolyte pour accommoder ces mêmes changements. Lorsqu'une interface semi-conducteur/électrolyte non polarisé est éclairée de l'énergie lumineuse est apportée aux électrons. Si cette énergie est suffisante —donc si  $h \cdot \nu > E_g$ — elle change la configuration des niveaux d'énergie du semi-conducteur : c'est la création du **photo-potentiel**. Un photo-potentiel positif est révélateur d'un semi-conducteur de *type*  $-n$  et inversement un photo-potentiel négatif indique que le semi-conducteur considéré est de *type*  $-p$ . Un photo-potentiel nul dans ces conditions est appelé **potentiel de bandes plates**.

En appliquant un potentiel à l'interface semi-conducteur/électrolyte, la circulation des différents porteurs de charge crée un courant électrique appelé **photocourant** noté  $I_{ph}$ . Parmi les échanges qui ont lieu entre le semi-conducteur et l'électrolyte, la configuration intéressante en PEC est celle où le semi-conducteur est appauvri en porteurs majoritaires. Dans le cas d'un oxyde de *type*  $-n$ , le photocourant résultant sera anodique (positif) et pour un *type*  $-p$  il sera cathodique (négatif). Il est à retenir qu'un **photocourant augmentant dans le sens des potentiels croissants (décroissants) est synonyme d'un semi-conducteur de *type*  $-n$  (respectivement de *type*  $-p$ )**. Malgré les nombreux paramètres à prendre en compte et la complexité des phénomènes étudiés en photoélectrochimie, le photocourant peut être exprimé avec l'équation (3.3) et l'expression simplifiée pour obtenir l'équation (3.4) puis l'équation (3.5).

$$I_{ph} = e \cdot J_0 \cdot \left( 1 - \frac{\exp(-\alpha_\lambda \cdot W_{SC})}{1 + \alpha_\lambda \cdot L} \right) \left\{ \begin{array}{l} I_{ph} : \text{ le photocourant ;} \\ e : \text{ la charge élémentaire de l'électron ;} \\ J_0 : \text{ le flux de photons incidents ;} \\ \alpha_\lambda : \text{ le coefficient d'absorption de la lumière pour la} \\ \text{ longueur d'onde } \lambda ; \\ W_{SC} : \text{ l'épaisseur de la couche de charge d'espace ;} \\ L : \text{ la longueur de diffusion des porteurs de charge} \\ \text{ minoritaires.} \end{array} \right\} \quad (3.3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{En considérant } \alpha_\lambda \cdot W_{SC} \ll 1 ; \\ \text{et } \alpha_\lambda \cdot L \ll 1 ; \\ \text{un développement limité} \\ \text{de l'équation (3.3) donne :} \end{array} \right\} I_{ph} = e \cdot J_0 \cdot \alpha_\lambda \cdot W_{SC} \quad (3.4)$$

$$I_{ph} = e \cdot J_0 \cdot \alpha_\lambda \cdot \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN}} \cdot \sqrt{V - V_{BP}} \left\{ \begin{array}{l} \epsilon : \text{ la constante diélectrique du matériau considéré ;} \\ \epsilon_0 : \text{ la permittivité du vide ;} \\ N : \text{ la concentration en porteurs majoritaires ;} \\ V : \text{ le potentiel appliqué ;} \\ V_{BP} : \text{ le potentiel de bande plate.} \end{array} \right\} \quad (3.5)$$

Il est alors possible de relier l'expression du photocourant à l'énergie appliquée au système sous forme lumineuse pour un flux de photons connus et un potentiel fixé. Pour un matériau cristallin, l'équation (3.5) devient alors l'équation (3.6).

$$I_{ph} = C_1 \cdot \alpha_\lambda = C_1 \cdot A \cdot \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \left\{ \begin{array}{l} C_1 : \text{ une constante ;} \\ A : \text{ une constante ;} \\ h\nu : \text{ l'énergie du photon ;} \\ E_g : \text{ l'énergie de la bande interdite ;} \\ n \text{ dépend du type de transition entre les bandes de valence et} \\ \text{ de conduction ; } n = 1/2 \text{ pour les transitions directes et } n = 2 \\ \text{ pour les transitions indirectes.} \end{array} \right\} \quad (3.6)$$

Il est possible de réécrire l'équation (3.6) sous la forme de l'équation (3.7) pour un potentiel fixé. Si le tracé de la courbe  $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$  est une droite, l'extrapolation à  $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = 0$  permettra d'estimer  $E_g$ .

$$(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = A \cdot (h\nu - E_g) \quad (3.7)$$

Dans cette étude, c'est principalement l'augmentation du photocourant vers les potentiels croissants ou décroissants qui permet de dire si la semi-conduction est de *type-n* ou de *type-p*. L'estimation graphique de  $E_g$  à l'aide de l'équation (3.7) permet quant à elle de donner une

indication sur la nature de l'oxyde étudié par comparaison avec des données de la littérature et des recoupements avec les autres méthodes de caractérisation présentées précédemment.

### 3.4.7 Principe de la thermogravimétrie et description d'une thermobalance

#### 3.4.7.1 Principe général de la thermogravimétrie

Une thermobalance est une version élaborée et instrumentée d'une balance à fléau à la nuance près qu'au lieu de poser les éléments à peser sur le plateau de l'appareil, ils sont suspendus dessous. Elle permet de suivre au cours du temps la variation de masse d'un échantillon métallique soumis à des conditions plus ou moins oxydantes définies et contrôlées au cours de l'essai. Cette étude étant effectuée dans des conditions de température pouvant varier, la méthode se nomme thermogravimétrie. Dans le travail effectué ici, une thermobalance à four symétrique Setaram TAG 24 permet de réaliser des analyses thermogravimétriques (ATG). L'appareil possède deux plateaux disposés chacun au-dessus d'un four et chacun à une extrémité d'un fléau.

La position du fléau est repérée de façon optique grâce à un volet fenêtre solidaire du fléau et des LED (diodes électroluminescentes). Le rééquilibrage directement relié à la variation de masse de l'échantillon suspendu sous le fléau par l'intermédiaire de fines tiges de platine (appelées lignes d'accroche) est suivi informatiquement et enregistré, c'est lui qui permet de traiter les données d'oxydation. Un tel équipement permet une mesure relativement fine des variations de masse puisque la précision de la mesure est de  $\pm 5 \mu\text{g}$ .

#### 3.4.7.2 Présentation et rôles des différentes parties d'une thermobalance

Lors de cette étude, la quasi-totalité des oxydations est réalisée en thermobalance. Pour se faire deux appareils sont disponibles. Il s'agit de deux modèles TAG 24 de Setaram, des thermobalances à four symétriques. Les deux appareils sont identiques et disposés dans une même pièce climatisée. Les échantillons rectangulaires percés présentés en page 35 sont suspendus à des fils de platine qui servent de porte-échantillon dans les fours symétriques des TAG 24. Le logiciel utilisé pour l'acquisition des données est le même pour les deux machines, *Calisto Data Acquisition version 1.08*. L'intégralité des éléments d'une thermobalance est présentée en [figure 3.17](#) mais ses éléments clés sont les deux fours et la tête.

Le four contenant l'échantillon est le lieu même de la réaction d'oxydation tandis que l'autre four sert de référence. Les parois des fours sont des tubes d'alumine afin de pouvoir supporter de hautes températures, leur diamètre restreint limite la quantité de gaz consommée lors d'un essai. Comme l'illustre la [figure 3.17](#), le gaz auxiliaire est injecté en haut des fours et évacué

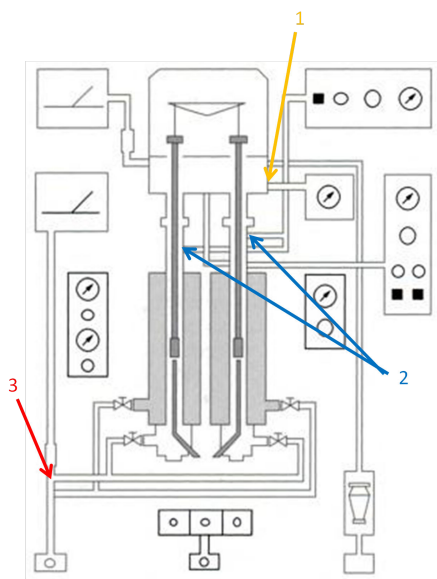


FIGURE 3.17 – Schéma d'une thermobalance à four symétrique de type Setaram mettant en avant les circuits de gaz et les vannes présents.

- 1 : injection du gaz porteur (hélium) au bas de la tête ;
  - 2 : injection de gaz auxiliaire (Air FID synthétique, Ar – 20%O<sub>2</sub> ou Ar 4.5) en haut des fours ;
  - 3 : sortie de l'ensemble des gaz.
- D'après [Sarrazin et al., 2000].*

par le bas des fours avant de passer par un unique rotamètre qui réunit toutes les sorties de gaz. Cette sortie unique est équipée d'un clapet anti-retour afin de maintenir le contrôle de l'atmosphère de travail.

La tête d'une thermobalance contient les éléments nécessaires à la mesure de variation de masse. Elle referme le fléau et le système électronique de rééquilibrage constant au cours de la mesure. Pour assurer son bon fonctionnement, elle est soumise le moins possible à des gaz corrosifs qui pourraient l'endommager. Afin de la protéger, elle est sous circulation continue d'un gaz appelé "gaz porteur" neutre et plus léger que le gaz d'essai afin qu'il reste vers le haut (donc dans la tête). Dans le cas présent, c'est de l'hélium 4.6 qui est utilisé ; ce gaz présente une densité bien inférieure à celle de l'air synthétique ou de l'Ar – 20%O<sub>2</sub> utilisés dans les essais à forte P(O<sub>2</sub>). De plus, sa pureté permet d'utiliser directement ce gaz en tant que milieu d'essai pour simuler une faible P(O<sub>2</sub>) de même que l'Ar 4.5. Il est considéré que l'hélium qui est poussé par le débit de circulation dans la tête ne dilue pas le gaz présent dans les fours de façon notable. Ainsi un essai sous forte P(O<sub>2</sub>) ou sous faible P(O<sub>2</sub>) avec de l'Ar 4.5 sera effectué avec un mélange de deux gaz : le gaz porteur He et le gaz d'essai alors qu'un essai sous faible P(O<sub>2</sub>) avec de l'hélium sera fait avec le seul gaz porteur pour lequel l'intégralité du débit est injecté directement dans la tête.

### 3.4.7.3 Conditions d'oxydation en thermobalance

Une thermobalance symétrique permet une mesure plus précise de la variation de masse d'un échantillon. En effet, en plaçant une référence non oxydable dans les conditions de l'essai dans un four et l'échantillon à oxyder (de même dimensions que la référence) dans l'autre four de la thermobalance, à l'autre bout du fléau, il devient alors possible de compenser au maximum les perturbations liées à la poussée d'Archimède, aux courants de convection et aux flux thermomoléculaires. Les données enregistrées sont alors directement « corrigées » des perturbations physiques évoquées plus haut.

Les variations de masse constatées dans le cas présent sont supposées dues à l'absorption exclusive d'oxygène (qui initialement ne « pèse » pas sur le fléau de la thermobalance) par le matériau pour former la couche d'oxyde (qui, elle, va voir sa masse se répercuter sur la position du fléau). Généralement, afin de faciliter la comparaison des résultats cinétiques obtenus, les courbes sont représentées en variation de masse par unité d'aire ( $\Delta m/S$ ).

Les fours des thermobalances sont alimentés en gaz par des bouteilles de composition connues fournies par la société Messer. Lors de la mise en place de chaque bouteille, une purge est réalisée afin d'éviter toute pollution du circuit de gaz ou de la bouteille utilisée. Les débits de gaz sont mesurés en sortie de thermobalance soit au niveau de la sortie des deux fours au bas de l'appareil comme l'explique la [figure 3.17](#). Ainsi seul le débit total (tête + four référence + four échantillon) est connu. Il est lu à l'aide d'un rotamètre à bille sphérique en verre Brooks Tube R-2-15-AA P-073 ; les conditions habituelles de travail sont un débit<sup>6</sup> dans la tête de la TAG de 20 mm d'He 4.5 (environ 0,2 L/h) complété par un débit de gaz auxiliaire permettant d'atteindre 110 mm (environ 3,1 L/h) au total lu sur le rotamètre.

### 3.4.7.4 Sonde Setnag

L'une des deux thermobalances utilisée dans ce travail est équipée d'une sonde à oxygène. La sonde utilisée pour la mesure de la  $P(O_2)$  *in situ* est une sonde zircone à référence métallique *MicroPoas*® de marque Setnag. La référence métallique est à base de palladium, il s'agit du couple métal/oxyde : Pd/PdO. Ses dimensions compactes (3 mm de diamètre et 10 mm de longueur) permettent de l'intégrer dans un montage au plus proche de la zone d'étude et dans le cas présent dans le four tubulaire en alumine à côté du thermocouple de régulation du four de l'échantillon. En revanche, cette sonde n'est utilisable qu'au delà de 500 °C (les échanges en son sein en dessous de cette température sont trop lents pour obtenir une mesure de  $P(O_2)$ )

<sup>6</sup>Les conversions entre les millimètres du tube de verre qu'est le rotamètre et les débits en litre par heure sont faites pour de l'air.

et s'avère donc inutilisable lors des transitoires en température à partir de la température ambiante.

À partir d'environ 500 °C, la zircone dopée à l'yttrium ( $ZrO_2+Y_2O_3$ ) à l'intérieur de la sonde permet le passage des ions oxygène sous forme de conduction ionique pure. La zircone étant en contact avec l'atmosphère gazeuse de l'essai d'une part et la référence métallique d'autre part, la différence de pression partielle d'oxygène crée un potentiel électrochimique ensuite converti en tension électrique puis sauvegardé informatiquement sous cette forme. Lors de la montée en température de la référence métallique, l'équilibre qui s'instaure entre le métal et son oxyde n'est plus gouverné que par la température fournissant ainsi une référence pour la gamme de température explorée sans avoir recours à un gaz de référence. À l'aide de l'équation (3.8) basée sur la loi de Nernst, il est alors possible de déterminer la pression partielle en dioxygène du milieu d'essai grâce à l'équation (3.9).

$$E = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{P_{mes}}{P_{ref}} \left\{ \begin{array}{l} E : \text{ potentiel mesuré par la sonde Setnag (en mV) ;} \\ R : \text{ la constante des gaz parfaits } (R \approx 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}) ; \\ T : \text{ la température (K) ;} \\ \mathcal{F} : \text{ la constante de Faraday } (\mathcal{F} \approx 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}) ; \\ P_{mes} : \text{ la valeur de la pression partielle (bar) mesurée dans le milieu expérimental,} \\ \text{ici la thermobalance ;} \\ P_{ref} : \text{ la valeur de la pression partielle (bar) mesurée dans la référence métallique} \\ \text{interne de la sonde.} \end{array} \right\} \quad (3.8)$$

$$P(O_2) = 0,2095.10^{20,158 \cdot \frac{E_{mes}}{T} - 20,158 \cdot \frac{b}{T} - 20,158 \cdot a} \quad (3.9)$$

avec  $a$  et  $b$  provenant de la droite d'étalonnage :

$$E = a T + b \quad (3.10)$$

Le potentiel mesuré par la sonde est supposé varier linéairement avec la température ( $T$ ) sur la gamme de température étudiée. Ce potentiel est mesuré dans un gaz de  $P(O_2)$  connue (dans le cas présent de l'air synthétique ou de l'Ar – 20% $O_2$  en bouteille) sur différents paliers isothermes successifs de quatre heures autour de la température d'étude comme le montre la figure 3.18. Les différents points obtenus lors de cet étalonnage sont alors reportés sur un graphique du type de la figure 3.19 et une régression linéaire permet d'obtenir les paramètres d'étalonnage de la sonde présentés dans l'équation (3.10). Afin d'être au plus proche des conditions des essais mais sans perturber ni la quantité de  $O_2$  présente dans le four de la thermobalance ni le système de thermogravimétrie lui-même, les étalonnages sont réalisés en plaçant des éprouvettes de

référence en platine aux extrémité des lignes d'accroche dans les deux fours de la thermobalance. Ce type d'étalonnage se fait tous les douze à dix-huit mois.

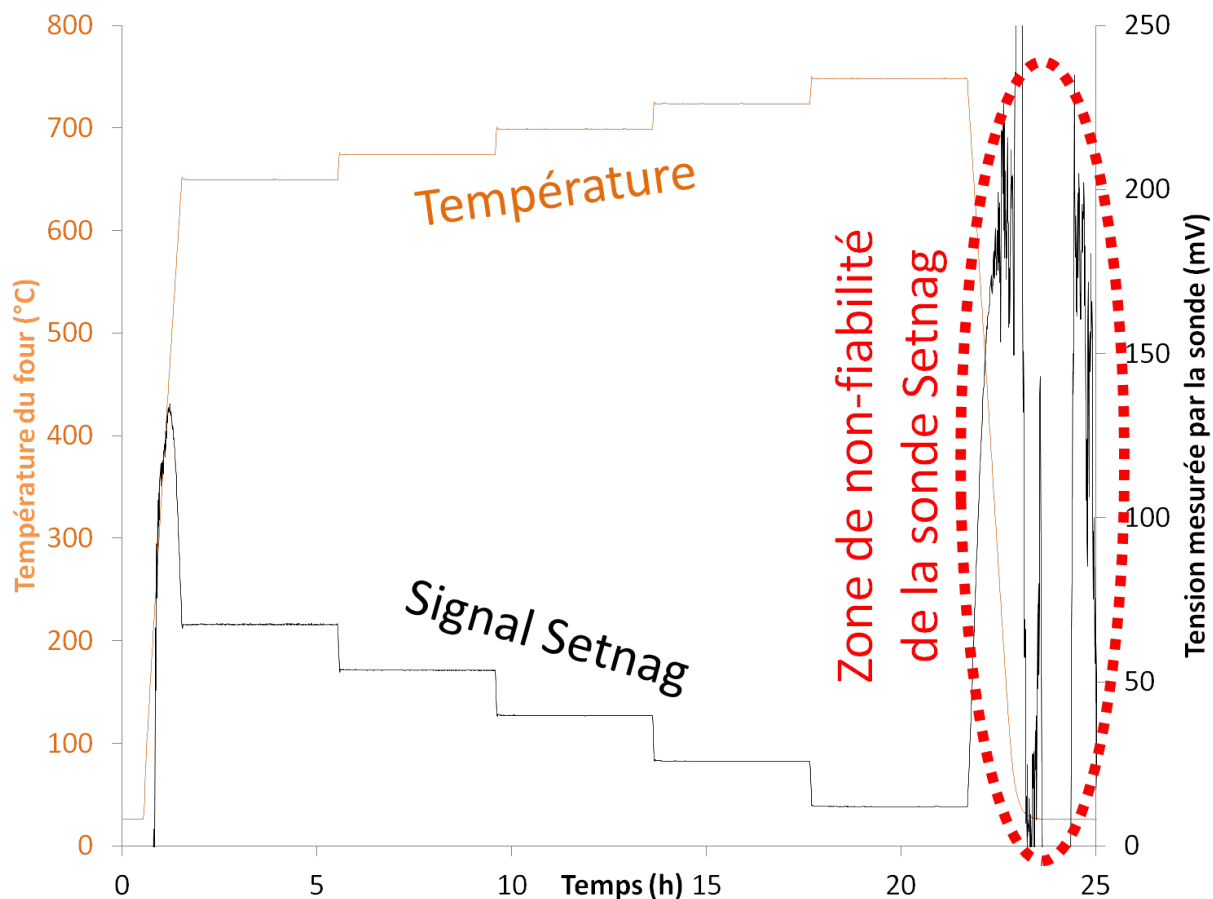


FIGURE 3.18 – Courbes expérimentales obtenues lors de l'étalonnage de la sonde Setnag. Courbe du haut (en orange) sur l'axe vertical de gauche : température de l'éprouvette inerte de platine. Courbe du bas (en noir) sur l'axe vertical de droite : signal électrique de la sonde Setnag.



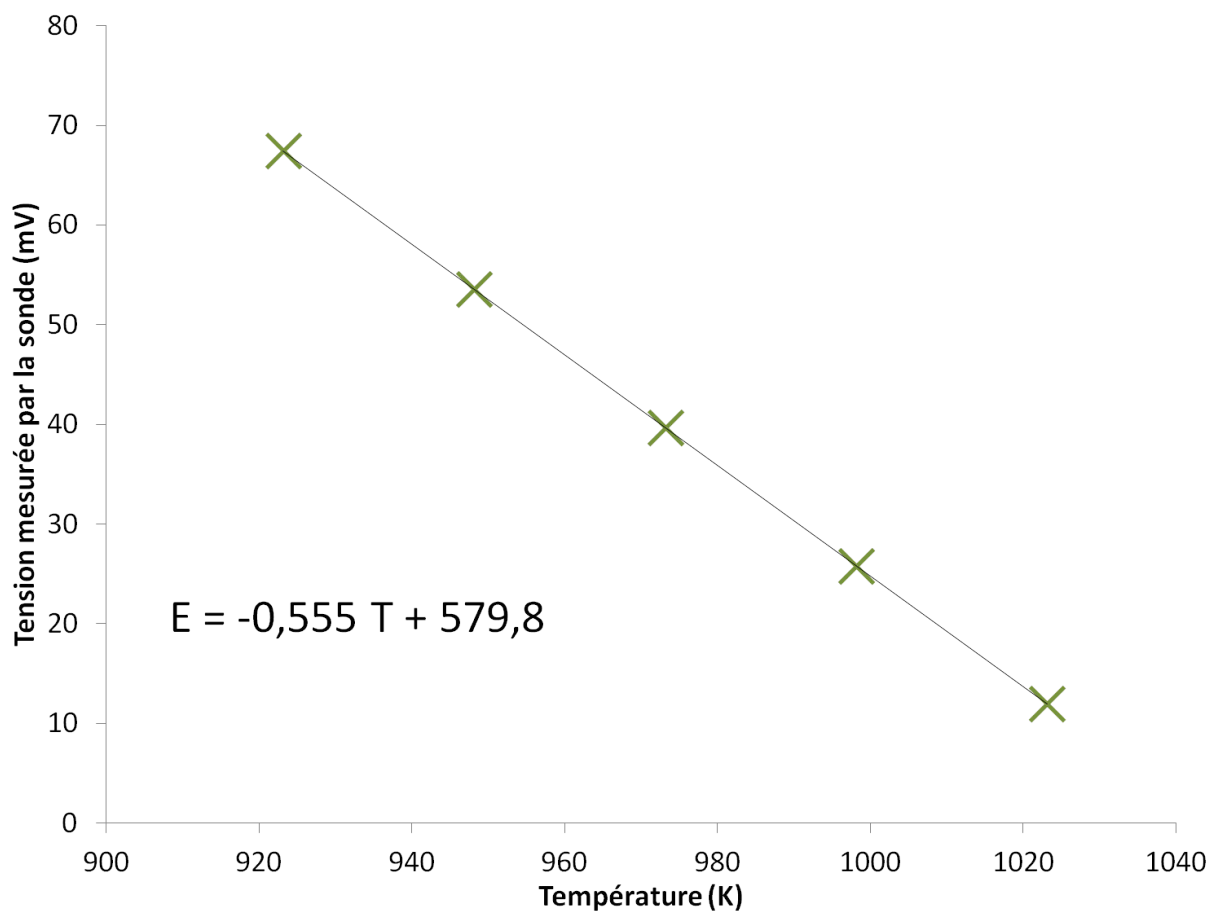


FIGURE 3.19 – Points expérimentaux obtenus à partir de la figure 3.18 et droite de régression avec valeurs numériques correspondant à l'équation (3.10) pour l'étalonnage de la sonde Setnag dans de l'Ar – 20%O<sub>2</sub>.

Le matériau et les conditions des essais d'oxydation qui lui sont imposées ont été présentés. Les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les effets de l'oxydation haute température sur l'alliage 690 ont été introduites. Le chapitre à venir présente l'exploitation des résultats obtenus par thermogravimétrie dans le cadre de cette étude.

## Chapitre 4

# Thermogravimétrie et cinétique

L'essentiel, le plus souvent, n'a point de poids. L'essentiel ici, en apparence, n'a été qu'un sourire. [...] Et la qualité d'un sourire peut faire que l'on meure.  
Dans : *L'Aviateur, Lettre à un otage*

Antoine de Saint-Exupéry

DANS les présents travaux, la thermogravimétrie est le tout premier moyen de caractérisation des échantillons d'alliage 690 oxydés sous gaz à haute température puisque les essais sont pratiquement tous réalisés en thermobalance. Ce chapitre débute par les corrections à apporter aux courbes cinétiques obtenues par analyse thermogravimétrique puis aborde la question de leur comparaison. Les effets des variations de paramètres expérimentaux comme la  $P(O_2)$ , le laminage ou la rugosité de surface des échantillons sont abordés à la lumière de ces corrections.

### 4.1 Exploitation des résultats

#### 4.1.1 Correction et représentation des courbes de thermogravimétrie

Grâce à l'utilisation de thermobalances à fours symétriques, l'influence de phénomènes tels que la poussée d'Archimède ou la convection mécanique due à la circulation du gaz est fortement diminuée. Cette diminution est d'autant plus importante que les éprouvettes de référence et d'essai ont les mêmes dimensions. Malheureusement, les étapes de polissage subies par les éprouvettes d'essai rendent impossible une uniformité absolue entre les différentes éprouvettes. Il est donc impossible d'avoir rigoureusement les mêmes épaisseurs (et dans une moindre me-

sure les mêmes dimensions générales) entre l'éprouvette de référence et celle d'essai. Plus cet écart est grand, plus les perturbations non-liées à l'oxydation seront intenses. De plus, ces phénomènes sont accentués par les variations de température ; ils sont par conséquent particulièrement présents lors des transitoires en température. Lors de toutes les expérimentations présentées dans ces travaux, les conditions des transitoires sont identiques : le passage de la température ambiante à 700 °C se fait de façon continue avec une pente de 10 °C/min soit un transitoire d'environ une heure dix minutes.

En se penchant sur ces transitoires en température l'importance des écarts de mesure entre l'éprouvette d'essai et celle de référence prend toute son importance. Lorsqu'ils sont dans la thermobalance, les échantillons sont soumis à un flux de gaz. Ce flux étant dans le sens des fours c'est la tranche des échantillons qui "voit" arriver ce flux gazeux. Cette portion de l'échantillon est donc à rapprocher du **maitre-couple**. En aérodynamique par exemple, il convient de prendre en compte la section transversale maximale d'un véhicule pour certains calculs de frottements. Dans le cas présent, ce n'est pas la surface la plus grande de l'échantillon qui *voit arriver* le gaz oxydant mais la tranche supérieure de la plaquette rectangulaire. Le maitre-couple —c'est-à-dire la section transversale— à considérer dans cette étude est donc la plus petite des faces comme représentée en [figure 4.1](#).

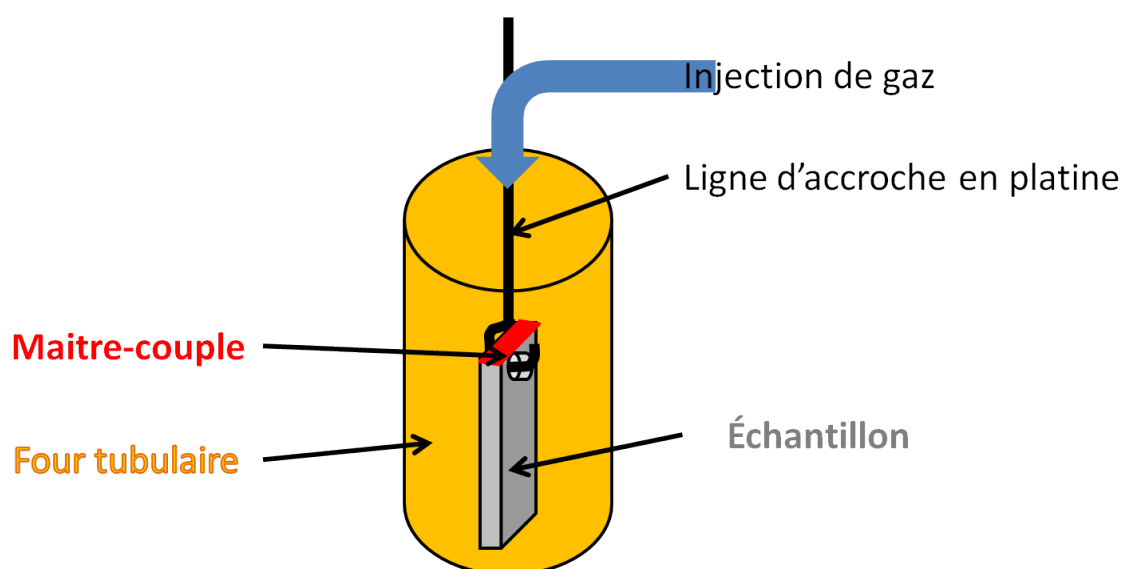
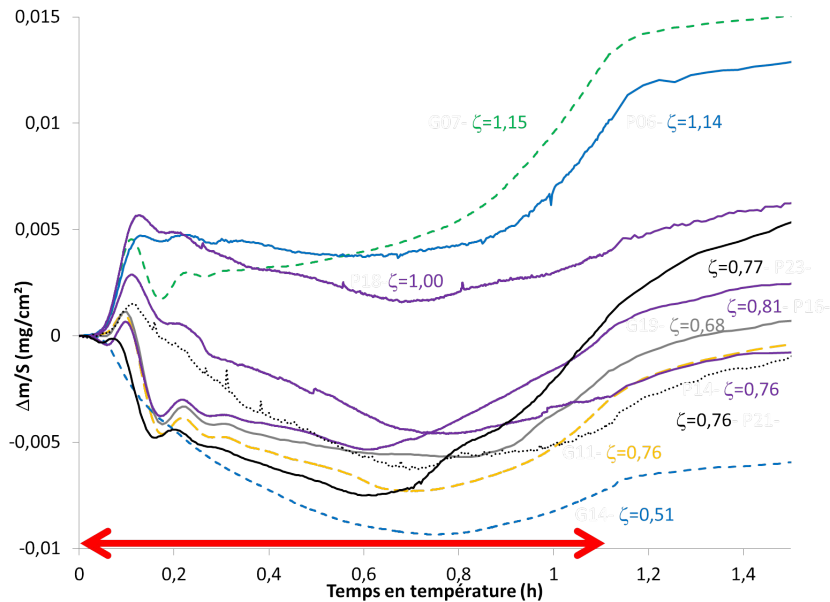


FIGURE 4.1 – Vue schématique et partielle d'un échantillon dans le four tubulaire d'une thermobalance avec l'arrivée de gaz oxydant en haut du four. Le rectangle rouge sur la tranche supérieure de l'échantillon est le **maitre-couple**.

En appelant  $\zeta$  le rapport entre le maitre-couple d'un échantillon et le maitre-couple de la référence, deux groupes de courbes se distinguent lors de la montée en température comme le montre la [figure 4.2a](#). D'un côté les courbes dont la masse subie une apparente diminution en deçà de la tare initiale (courbes de la partie inférieure du graphique) et celles dont la prise de masse est légère mais toujours supérieure à la tare initiale (les trois courbes de la partie supérieure du graphique). Il est d'ailleurs à noter que lorsque la montée en température conduit à une apparente perte de masse ([figure 4.2a](#)), la descente en température représentée sur la [figure 4.2b](#) voit la masse augmenter et inversement. En effet, lors de la descente en température aussi deux groupes de courbes se distinguent : celles dont la masse subie une brusque augmentation et celles dont la perte de masse est brusque (entourées en trait plein vert sur la [figure 4.2b](#)).

En corrélant les variations de masse représentées sur la [figure 4.2](#) il apparaît que les groupes de courbes sont directement liés à la valeur du rapport  $\zeta$ . Les courbes subissant une faible prise de masse lors de la montée en température et une brusque perte de masse lors de la descente en température partagent un maitre-couple supérieur à celui de la référence utilisée lors de l'essai. Les autres courbes, à l'inverse, ont un maitre-couple inférieur à celui de l'éprouvette de référence.

- (a) Montée en température, tare algébrique initiale. La double flèche rouge indique la durée correspondant au transitoire thermique.



- (b) Descente en température, toutes ces expérimentations ayant des durées variées, la zone de transitoire thermique n'est pas représentée mais correspond systématiquement aux brusques variations de masse.

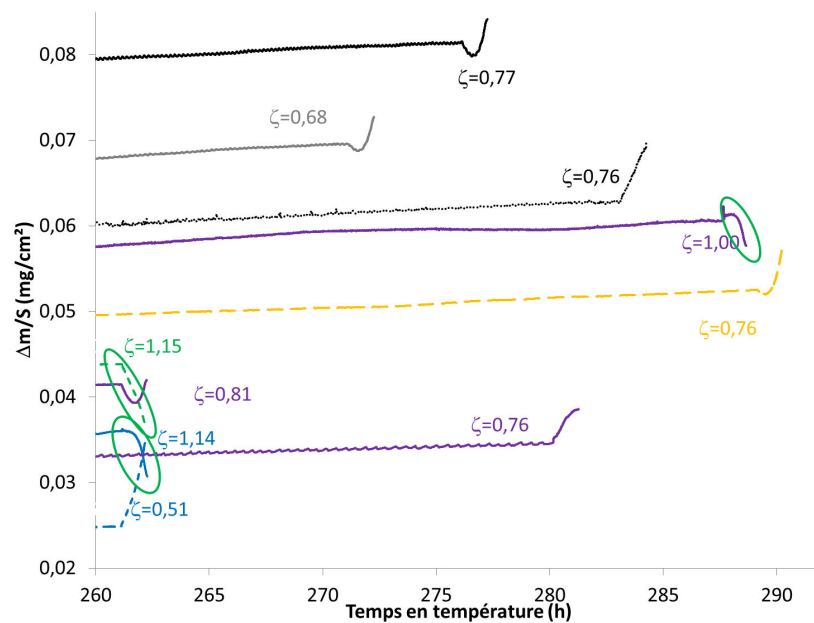


FIGURE 4.2 – Courbes de thermogravimétrie lors de la montée et de la descente en température avec stabilisations préalables aux essais d'oxydation.

Les conditions des oxydations réalisées sont, de haut en bas :

- pointillés verts : poli miroir, forte  $P(O_2)$  ; trait continu bleu : poli miroir, forte  $P(O_2)$  ;
- trait continu violet : laminé 40%, poli miroir, faible  $P(O_2)$  ; trait continu noir : laminé 40%, poli 1200, faible  $P(O_2)$  ;
- trait continu violet : poli miroir, faible  $P(O_2)$  ; trait continu gris : poli miroir, avec 30 nm de Ru, faible  $P(O_2)$  ;
- trait continu violet : laminé 20%, poli miroir, faible  $P(O_2)$  ;
- pointillés jaunes : poli miroir, avec 30 nm de Au, faible  $P(O_2)$  ;
- pointillés noirs : laminé 40%, poli 1200, faible  $P(O_2)$  ; pointillés bleus : poli miroir, forte  $P(O_2)$ .

Puisque ces variations de masse apparaissent après la tare initiale à température ambiante, elles vont se reporter sur les valeurs finales de prise de masse des échantillons. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces variations initiales et finales dans la comparaison des courbes entre elles. La solution la plus simple est de comparer uniquement les régimes isothermes des différentes courbes en réalisant une tare arithmétique à la fin du régime transitoire. Cependant, une telle approche n'est pas exacte puisque lors de la montée en température, l'oxydation voit ses effets combinés aux effets mécaniques à l'intérieur du four. En revanche, l'hypothèse selon laquelle tous les événements d'ordre mécanique se produisant lors de la montée en température se produisent à nouveau, mais de manière opposée lors de la descente en température ne semble pas déraisonnable. Dans ce cas, les variations mesurées devraient être exactement identiques entre la montée et la descente en température au sens (prise ou perte de masse) près. Pourtant, les variations ne se compensent pas parfaitement.

Il faut en fait comprendre que l'oxydation commence lors du transitoire en température et que les variations de masse de la montée sont le résultat couplé des phénomènes mécaniques et d'un début de prise de masse due à l'oxydation. Afin de conserver toute la prise de masse due à l'oxydation qu'elle soit à 700 °C ou à une température transitoire plus basse, il convient d'appliquer l'équation (4.1) dont les termes sont graphiquement explicités dans la figure 4.3 ; grâce à la tare mathématique initiale, la masse initiale de l'échantillon n'est pas à prendre en considération.

Toutefois, il n'est pas possible d'appliquer cette correction point par point tout au long d'une analyse thermogravimétrique. Les courbes ne peuvent donc être représentées que sur leur partie isotherme, mais **les masses au temps initial à 700 °C ne sont pas nulles : elles prennent en compte l'oxyde formé pendant le transitoire en température**. Cette méthode est donc abrégée en **CICAD** pour "Courbes Isothermes Corrigées Après Descente" et sauf indication contraire, les courbes qui vont être présentées dans la suite de ce manuscrit seront toutes des courbes de type CICAD.

$$\frac{\Delta m}{S} \text{ CICAD} = \frac{\Delta m - (m_{f_T} - m_{f_a})}{S} \left\{ \begin{array}{l} m_{f_T} : \text{masse finale obtenue en température (700 °C)} ; \\ m_{f_a} : \text{masse finale obtenue à température ambiante.} \end{array} \right\} \quad (4.1)$$

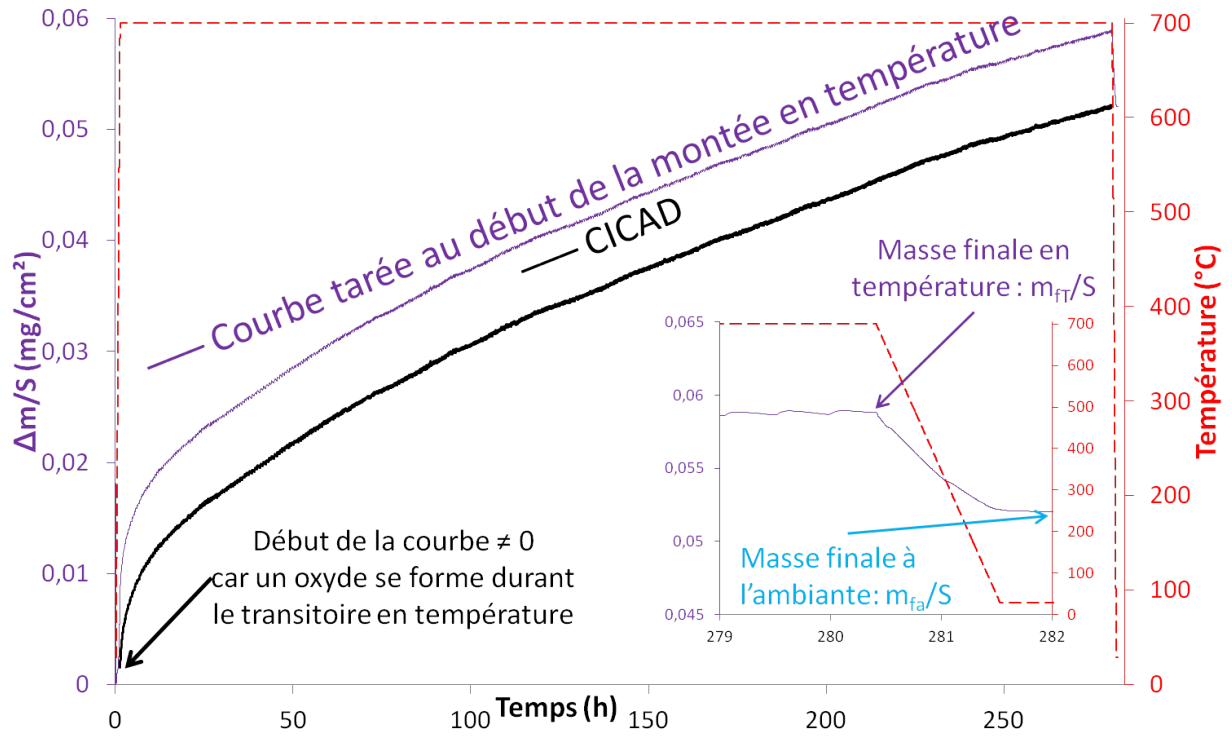


FIGURE 4.3 – Courbe cinétique d'oxydation et points utilisés dans le calcul de la correction des courbes d'ATG pour l'obtention de CICAD en accord avec l'équation (4.1). La courbe originale est en violet et la CICAD est en noir, sous la courbe expérimentale (laminé 20%, poli miroir, faible P(O<sub>2</sub>)).

#### 4.1.2 Répétabilité et reproductibilité ou précision des mesures effectuées

La reproductibilité et la répétabilité sont deux notions proches dont les définitions diffèrent subtilement. Les deux définitions qui suivent sont tirées de l'article des techniques de l'ingénieur relatif à la thermogravimétrie [DAUDON, 2001]. Ainsi l'auteur définit :

**Reproductibilité** : étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande effectués en faisant varier les conditions de mesure (NF X 07-001). On peut l'exprimer sous forme d'écart-type d'un ensemble de résultats d'une mesure réitérée en ne conservant que la méthode. Certains paramètres peuvent évoluer (opérateur, masse d'échantillon, procédure).

**Répétabilité** : étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure (NF X 07-001). On peut l'exprimer sous forme d'écart-type d'un ensemble de résultats d'une mesure réitérée dans les mêmes conditions (méthode, opérateur, procédure, échantillon).

Dans la présente étude, il n'est pas possible de parler de répétabilité au sens strict puisque la masse et la surface des échantillons varient d'un essai à l'autre. En revanche, le cadre de la reproductibilité est bien respecté.

Afin de déterminer si un paramètre physico-chimique particulier (tel que la  $P(O_2)$ , le taux d'écrouissage ou la rugosité) a un impact sur les mesures de thermogravimétrie effectuées, il convient d'abord de déterminer dans quelle mesure une courbe d'ATG peut être considérée comme identique ou différente d'une autre. En effet, lors de cette étude, les variations de masse sont faibles et les écarts entre les courbes sont suffisamment marqués pour être notables mais leur signification quant à l'effet éventuel d'un paramètre — ou justement sa non-influence — sur la cinétique d'oxydation ne sont pas évidents. Différentes séries de mesures dans des conditions aussi reproductibles que possibles ont été effectuées afin de quantifier l'incertitude associée aux analyses thermogravimétriques qui constituent la suite de ce chapitre.

L'ensemble des résultats est reporté sur la [figure 4.4](#). Les cinq analyses thermogravimétriques ayant servi à établir la courbe moyenne ont toutes été réalisées sur des échantillons non-laminés, polis miroir et oxydés sous faible  $P(O_2)$  entre 208 et 304 h. La décision de choisir une barre de  $\pm 20\%$  autour de la valeur moyenne (représentée en pointillés rouges sur la [figure 4.4](#)) d'une courbe pour considérer les courbes comprises dans cette bande comme *non-discernables* semble raisonnable puisque toutes les expérimentations sont comprises dans cet ensemble sur la [figure 4.4](#) et qu'il en est de même pour d'autres comparaisons d'expérimentations identiques.



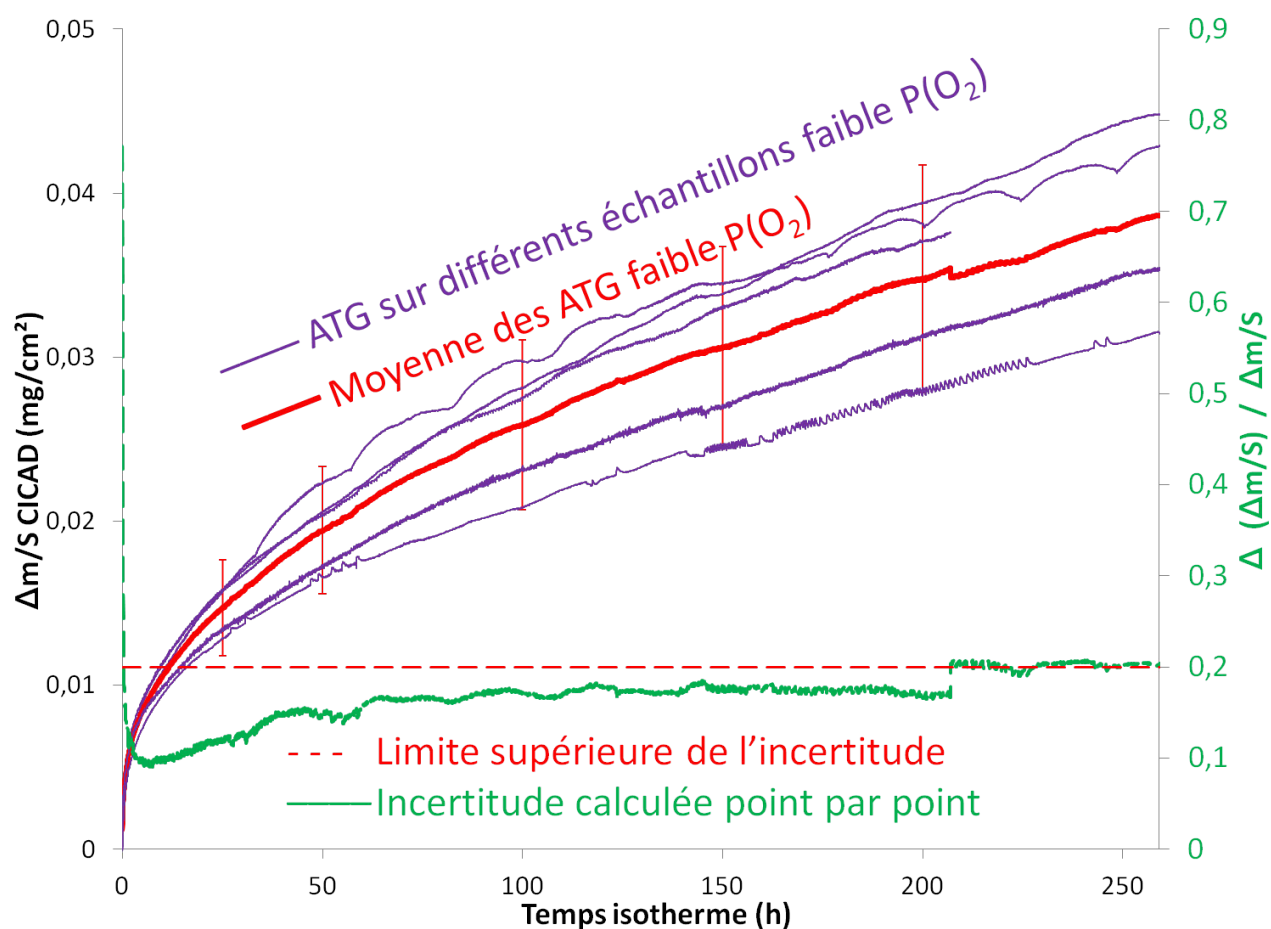


FIGURE 4.4 – CICAD expérimentales diverses obtenues sous faible  $P(O_2)$  (échantillons non-laminés, polis miroir) (trait fin violet), moyenne des courbes (trait gras rouge), incertitude statistique calculée pour un taux de confiance de 95% en supposant que la distribution des mesures suit une loi de Student (axe des ordonnées de droite, en trait discontinu vert), valeur considérée comme maximale de cette incertitude (trait pointillé rouge) et barre d'erreur associée reportée sur la courbe moyenne (barres verticales rouges).

## 4.2 Influence des différents paramètres de l'étude

Maintenant que le critère permettant de dire si deux courbes d'ATG sont discernables est fixé, il est possible de voir si le changement de certains paramètres expérimentaux joue un rôle sur la cinétique d'oxydation étudiée par ATG. Dans cette étude, les paramètres ayant variés sont le gaz utilisé et l'état initial de l'échantillon ; les parties qui vont suivre se concentrent donc sur l'influence de la  $P(O_2)$ , du taux de laminage et de la rugosité initiale du matériau sur la cinétique d'oxydation des plaquettes d'alliage 690.

### 4.2.1 Influence de la $P(O_2)$

La [figure 4.5](#) réunit les CICAD moyennes des expérimentations réalisées sous forte et faible  $P(O_2)$ . L'allure de la cinétique d'oxydation apparaît clairement parabolique hormis lors des premiers instants de l'oxydation. Une loi parabolique complète semble adaptée pour décrire la [figure 4.5](#). En effet, après les premières heures, le régime cinétique initial laisse place à une cinétique purement parabolique où la croissance de la couche d'oxyde n'est plus gouvernée que par la diffusion des espèces en son sein. Le recouvrement des deux ensembles de barres d'erreur étant large, pour la gamme de  $P(O_2)$  étudiée ici, **la  $P(O_2)$  n'a pas d'influence mesurable sur la cinétique d'oxydation.**

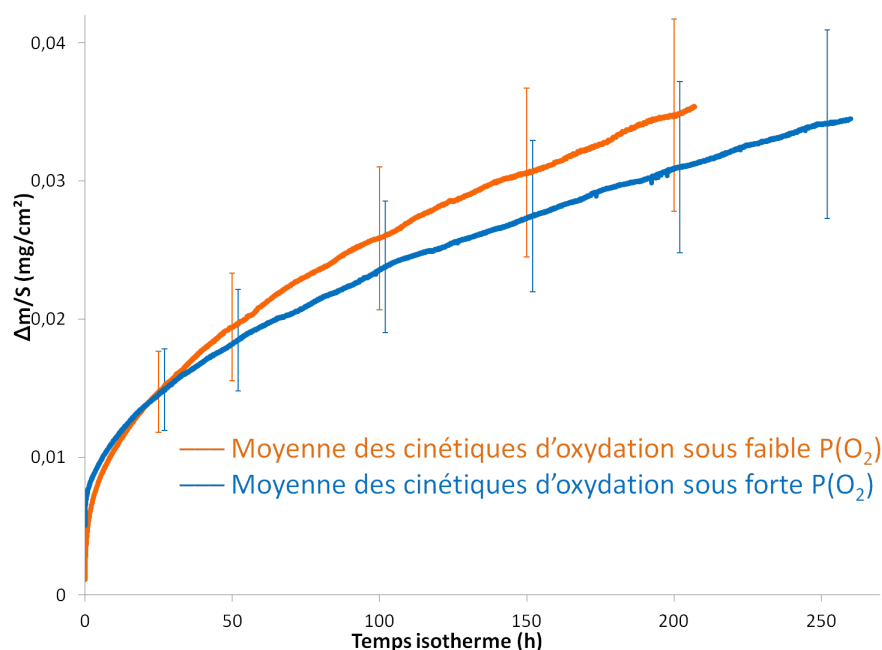


FIGURE 4.5 – Comparaison des courbes cinétiques moyennes (échantillons non-laminés, polis miroir) sous faible et forte  $P(O_2)$  avec les barres de non-discernabilité correspondantes.

## 4.2.2 Description mathématique de la cinétique d'oxydation

### 4.2.2.1 Présentation des lois paraboliques

Les courbes cinétiques obtenues pour des expositions à faible ou forte  $P(O_2)$  présentent une vitesse de prise de masse qui décroît dans le temps comme le montre la [figure 4.5](#). À partir des courbes établies par thermogravimétrie, et en supposant que la cinétique est limitée par un régime de diffusion à travers l'oxyde déjà formé, il est possible de déterminer différentes constantes cinétiques. La plus largement utilisée est  $K$ , dite **constante parabolique** [Sarrazin et al., 2000], définie dans l'expression de la **loi parabolique "simple"** donnée par l'[équation \(4.2\)](#).

#### Loi cinétique parabolique "simple"

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{K t + \left(\frac{\Delta m_0}{S}\right)^2} \left\{ \begin{array}{l} \Delta m : \text{ la variation de masse de l'échantillon à l'instant } t ; \\ \Delta m_0 : \text{ la masse de l'échantillon avant l'oxydation isotherme (à } t=0 \text{) corres-} \\ \text{pondant à l'oxyde formé pendant le transitoire ;} \\ S : \text{ la superficie de l'échantillon (considérée constante au cours de l'essai} \\ \text{et égale à la superficie initiale) ;} \\ K : \text{ la constante cinétique dans le cadre d'une cinétique parabolique} \\ \text{"simple" ;} \\ t : \text{ le temps d'oxydation isotherme.} \end{array} \right\} \quad (4.2)$$

La **loi parabolique complète** est également une loi bien connue pour décrire une cinétique d'allure parabolique. Son expression, donnée par l'[équation \(4.3\)](#), est légèrement plus complexe que la loi parabolique "simple". Elle inclut, outre un terme parabolique  $k_p$  similaire à celui de l'[équation \(4.2\)](#), une composante linéaire  $k_l$ . Cette dernière composante est généralement prédominante aux instants initiaux de l'oxydation.

#### Loi cinétique parabolique complète (exprimée avec $\frac{\Delta m}{S}$ )

$$t = \tau + \frac{1}{k_l} \frac{\Delta m}{S} + \frac{1}{k_p} \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \left\{ \begin{array}{l} t : \text{ le temps d'oxydation isotherme ;} \\ \tau : \text{ une constante de temps ;} \\ k_l : \text{ la constante cinétique de la composante linéaire ;} \\ k_p : \text{ la constante cinétique de la composante parabolique ;} \\ \Delta m : \text{ la variation de masse de l'échantillon à l'instant } t ; \\ S : \text{ la superficie de l'échantillon (considérée constante au cours de} \\ \text{l'essai et égale à la superficie initiale).} \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

L'[équation \(4.4\)](#) permet de relier la variation de masse par unité d'aire mesurée en thermobalance — due à l'incorporation d'oxygène — à l'épaisseur d'oxyde développée sur un échantillon moyennant deux **hypothèses** :

1. L'oxyde est supposé homogène, continu et parfaitement dense.
2. L'oxyde est constitué exclusivement de chromine stœchiométrique ; la masse volumique utilisée pour ce calcul est alors de  $5,22 \text{ g/cm}^3$ .

Conversion<sup>1</sup> de variation de masse par unité d'aire en épaisseur  $\frac{\Delta m}{S} \iff e$

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{3 M(\text{O})}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \cdot \rho \cdot e \left\{ \begin{array}{l} \Delta m : \text{ la variation de masse de l'échantillon à l'instant } t ; \\ S : \text{ la superficie de l'échantillon (considérée constante au cours de l'essai et égale à la superficie initiale) ; } \\ t : \text{ le temps d'oxydation isotherme ; } \\ M(\text{O}) : \text{ la masse molaire de l'élément oxygène ; } \\ M(\text{Cr}_2\text{O}_3) : \text{ la masse molaire de la chromine ; } \\ \rho : \text{ la masse volumique de la chromine ; } \\ e : \text{ l'épaisseur d'oxyde. } \end{array} \right\} \quad (4.4)$$

La loi parabolique complète exprimée en terme d'épaisseur<sup>2</sup> est donnée par l'équation (4.5) ; elle est équivalente à l'expression donnée dans l'équation (4.3).

Loi cinétique parabolique complète (exprimée avec l'épaisseur  $e$ )

$$e = \sqrt{k'_p(t + \tau') + e_{tc}^2} - e_{tc} \left\{ \begin{array}{l} e : \text{ l'épaisseur de l'oxyde sur le substrat ; } \\ k'_p : \text{ la constante cinétique de la composante parabolique ; } \\ t : \text{ le temps d'oxydation isotherme ; } \\ \tau' : \text{ une constante de temps qui peut être définie par } \tau' = \frac{e_0^2}{k'_p} + \frac{e_0}{k'_l} ; \\ e_0 : \text{ l'épaisseur d'oxyde formée pendant le transitoire en température, donc déjà présente au début du régime isotherme ; } \\ k'_l : \text{ la constante cinétique de la composante linéaire ; } \\ e_{tc} : \text{ l'épaisseur pour laquelle les vitesses en régimes parabolique et linéaire purs sont égales } \left( e_{tc} = \frac{k'_p}{2k'_l} \right). \end{array} \right\} \quad (4.5)$$

Deux lois cinétiques ont été présentées sous trois formes différentes. Les courbes d'ATG obtenues grâce aux thermobalances vont maintenant être exploitées à la lumière de ces équations.

#### 4.2.2.2 Ajustements cinétiques à l'aide de lois paraboliques

##### 4.2.2.2.a Ajustement avec la loi parabolique complète

Les courbes d'ATG réalisées dans cette étude sont d'allure parabolique complète et l'ajustement le plus adapté serait donc celui donné par l'équation (4.3) ou l'équation (4.5). Les ajustements avec la loi parabolique complète sont réalisés en plusieurs temps. Cinq paramètres ( $k_l$ ,  $k_p$ ,  $e_0$ ,  $\tau$  et  $e_{tc}$ ) apparaissent dans l'expression de la loi parabolique complète sous l'une ou

<sup>1</sup>D'après l'équation (4.4), pour 100 nm d'oxyde,  $\frac{\Delta m}{S} = 0,017 \text{ mg/cm}^2$ .

<sup>2</sup>Une démonstration de l'obtention de cette expression est donnée en annexe, page 202

l'autre de ses formes. L'interdépendance de ces paramètres permet de limiter l'étude à trois d'entre eux :  $k_l$  pour la constante linéaire,  $k_p$  pour la constante parabolique et  $e_0$  l'épaisseur d'oxyde à la fin du transitoire de montée en température. Dans un premier temps, seule la partie *tardive* de la courbe d'ATG est considérée afin d'obtenir par ajustement partiel une première valeur de  $k_p$ . Avec le même principe, une première estimation de la valeur de  $k_l$  est obtenue en ne considérant que les tout premiers instants de l'oxydation (généralement la première heure du régime isotherme). Ensuite, la valeur initiale du paramètre  $e_0$  est fixée à la valeur expérimentale. Enfin, ces trois valeurs initiales de paramétrages pour  $k_p$ ,  $k_l$  et  $e_0$  sont injectées dans l'équation (4.5) afin de réaliser un ajustement unique sur l'ensemble de la courbe isotherme obtenue par thermogravimétrie. Un tel ajustement est présenté dans la figure 4.6.

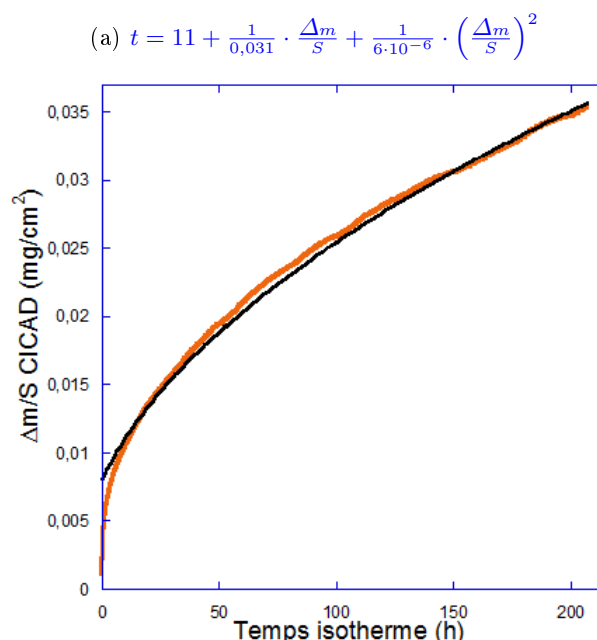


FIGURE 4.6 – Superposition d'une courbe de thermogravimétrie (trait épais orange) et de son ajustement avec une loi parabolique complète (trait fin noir).

Courbe cinétique moyenne d'oxydation sous faible  $P(O_2)$  identique à celle de la figure 4.5.

Afin de vérifier si l'utilisation de la loi parabolique complète permet une comparaison des différentes expérimentations réalisées dans ces travaux, la même logique que lors du calcul des barres d'erreur<sup>3</sup> est appliquée. Un ajustement avec la loi parabolique complète est donc réalisé pour plusieurs courbes obtenues dans les mêmes conditions d'oxydation. Les différents jeux de paramètres sont présentés dans le tableau 4.1.

Les valeurs obtenues aux différentes lignes du tableau 4.1 devraient être identiques (ou du moins non-discernables aux incertitudes près) pour chaque paramètre. Les valeurs de la

<sup>3</sup>Voir la partie 4.1.2 en page 64 et la figure 4.4 associée.

TABLE 4.1 – Paramètres de la loi parabolique complète déterminés pour des échantillons non-laminés, polis miroir, oxydés environ 300 h sous faible  $P(O_2)$ . Les échantillons sont ceux dont les courbes d'ATG constituent la [figure 4.5](#) et sont dans le même ordre de haut en bas (seule la courbe d'allure irrégulière n'est pas présente). Les erreurs expérimentales pour  $k_p$  ( $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ ) et  $e_0$  ( $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}$ ) sont calculées à l'aide d'une loi de Student avec un seuil de confiance de 95%.

Échantillon	Paramètres de la loi parabolique complète, unités					
	$k_p \text{ (mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}\text{)}$	$k_l \text{ (mg.cm}^{-2}\text{)}$	$e_0 \text{ (mg.cm}^{-2}\text{)}$	$e_0 \text{ (nm)}$	$\tau \text{ (h)}$	$e_{tc} \text{ (mg.cm}^{-2}\text{)}$
A	$7 \cdot 10^{-6}$	7230	0,0059	36	4,8	$5,0 \cdot 10^{-10}$
B	$7 \cdot 10^{-6}$	0,013	0,0080	48	10	0,00026
Moyenne	$6 \cdot 10^{-6}$	0,030	0,0081	49	11	$9,5 \cdot 10^{-5}$
C	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0041	0,0078	47	15	0,00056
D	$4 \cdot 10^{-6}$	0,00072	0,0084	51	28	0,0029

constante parabolique  $k_p$  sont toutes du même ordre de grandeur soit environ  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mg.cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ . De même, les valeurs de l'épaisseur d'oxyde en fin de régime transitoire  $e_0$  sont comprises entre 36 et 51 nm. Les valeurs de la constante cinétique linéaire de la loi parabolique complète  $k_l$  varient considérablement d'une courbe à l'autre ce qui génère une variabilité importante sur les paramètres qui en découlent ( $\tau$  et  $e_{tc}$ ). Cette forte variabilité semble liée aux épaisseurs d'oxyde formées durant le transitoire. Ces dernières sont vraisemblablement suffisantes pour qu'un régime cinétique linéaire ne soit pas observé aux premiers instants de l'oxydation isotherme.

Les paramètres obtenus avec les ajustements effectués à l'aide de la loi parabolique complète donnent une constante parabolique et une épaisseur initiale  $e_0$  satisfaisante respectivement aux alentours de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$  et d'environ 46 nm. En revanche, les valeurs de la constante linéaire  $k_l$  sont très dispersées et affectent fortement l'épaisseur équivalente  $e_{tc}$ ; l'intérêt initial de la loi parabolique complète devant la loi parabolique "simple" devient moindre.

#### 4.2.2.2.b Ajustement avec la loi parabolique "simple"

La loi parabolique "simple" présentée en page 68 avec l'[équation \(4.2\)](#) doit être adaptée au cas précis de cette étude. En effet, les courbes présentées dans ce travail n'ont pas une allure purement parabolique mais présentent une forte prise de masse aux premiers instants de l'oxydation. Pour s'affranchir des variations importantes dues au transitoire en température qui perturbe fortement la mesure réalisée par la thermobalance (comme expliqué au début du chapitre 4 en page 59), un ajustement ne prenant pas en compte les instants initiaux de la courbe d'ATG est réalisé. Ainsi, la loi parabolique "simple" sera utilisée dans ces travaux sous l'expression de l'[équation \(4.6\)](#) qui explicite la troncature à effectuer pour éviter de considérer la première partie des courbes cinétiques d'oxydation.

## Ajustement des courbes expérimentales tronquées utilisé

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{K(t - t_p) + \left(\frac{\Delta m}{S}(t_p)\right)^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta m : \text{ la variation de masse de l'échantillon à l'instant } t; \\ S : \text{ la superficie de l'échantillon (considérée constante au cours de l'essai et égale à la superficie initiale); } \\ K : \text{ la constante cinétique dans le cadre d'une cinétique parabolique "simple"; } \\ t_p : \text{ le temps initial fictif correspondant au début du régime parabolique; } \\ t : \text{ le temps d'oxydation isotherme. } \end{array} \right. \quad (4.6)$$

La détermination de  $t_p$  se fait de façon graphique avec l'utilisation d'une courbe intermédiaire donnant la variation de masse par unité d'aire en fonction de la durée d'oxydation isotherme élevée au carré :  $\frac{\Delta m}{S} = f(t^2)$ . Un segment de droite est alors superposé à la courbe ainsi obtenue. Les premiers instants tronqués de la courbe sont ceux pour lesquels le graphique intermédiaire est éloigné du segment de droite. Avec cette méthode, la durée d'oxydation effectivement conservée comme instant initial de l'oxydation isotherme parabolique est nommée  $t_p$ . La [figure 4.7](#) montre une courbe tronquée et son ajustement à l'aide d'une loi parabolique "simple".

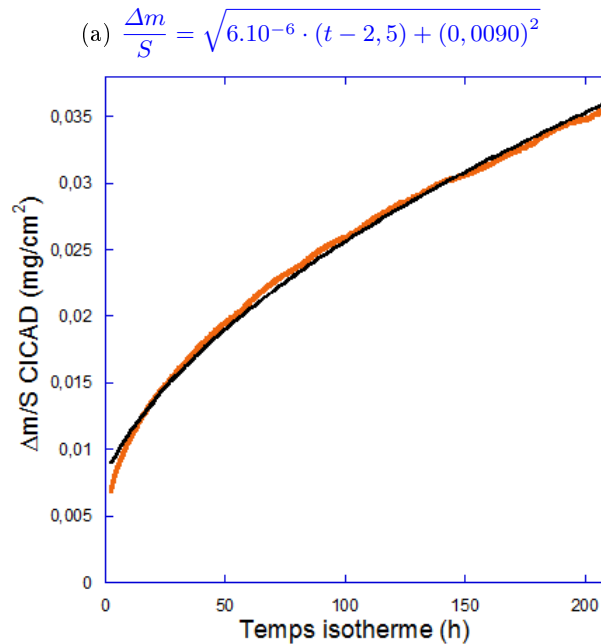


FIGURE 4.7 – Superposition d'une courbe de thermogravimétrie tronquée (trait épais orange) et de son ajustement avec une loi parabolique "simple" basée sur l'équation (4.6) (trait fin noir).  
Courbe cinétique moyenne d'oxydation sous faible  $P(O_2)$  identique à celle des [figures 4.5 et 4.6](#).

En appliquant ce même processus aux courbes d'ATG utilisées pour la reproductibilité, la [figure 4.8](#) et les constantes cinétiques de la loi parabolique "simple"  $K$  sont obtenues. Les données issues de ces ajustements cinétiques sont présentées dans le [tableau 4.2](#).

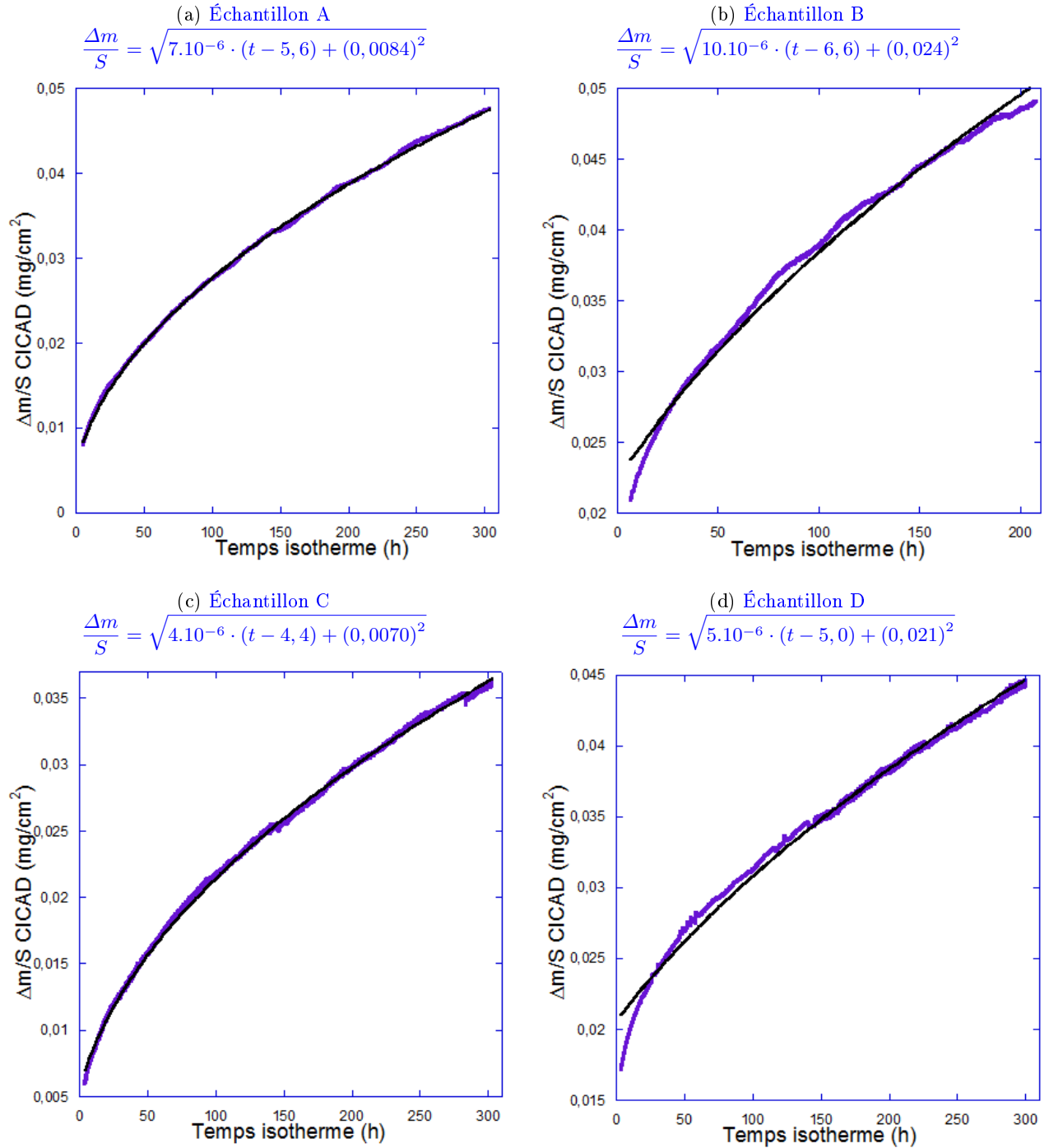


FIGURE 4.8 – Superposition de courbes de thermogravimétrie (traits épais violet) et de leur ajustement avec une loi parabolique "simple" (trait fin noir) pour différentes expérimentations dans les mêmes conditions d'oxydation : échantillons polis miroir, non-laminés, oxydés sous faible  $P(O_2)$ . Les valeurs des paramètres issus des ajustements sont données dans le [tableau 4.2](#).



TABLE 4.2 – Paramètres de la loi parabolique "simple" déterminés pour des échantillons non-laminés, polis miroir, oxydés environ 300 h sous faible P(O<sub>2</sub>) issus des graphiques des figures 4.7 et 4.8. Les échantillons sont ceux dont les courbes d'ATG constituent la figure 4.5 et sont dans le même ordre de haut en bas (seule la courbe d'allure irrégulière n'est pas présente). L'erreur sur le paramètre K est de  $\pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$  (calculé avec une loi de Student pour un seuil de confiance de 95%).

Échantillon	Paramètres de la loi parabolique "simple", unités			
	$K \text{ (mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}\text{)}$	$\frac{\Delta m}{S}(t_p) \text{ (mg.cm}^{-2}\text{)}$	équ. $e_0 \text{ (nm)}$	$t_p \text{ (h)}$
A	$7 \cdot 10^{-6}$	0,0084	51	5,6
B	$10 \cdot 10^{-6}$	0,024	150	6,6
Moyenne	$6 \cdot 10^{-6}$	0,0090	55	2,5
C	$4 \cdot 10^{-6}$	0,0070	42	4,4
D	$5 \cdot 10^{-6}$	0,021	130	5,0

#### 4.2.2.2.c Comparaison des deux ajustements

Deux lois cinétiques ont été présentées et leur ajustement ont permis de déterminer les constantes cinétiques associées à l'oxydation de l'alliage 690 à 700 °C. Le paramètre principal à retenir de ces ajustements cinétiques est la constante parabolique présente dans les deux types de lois utilisées. Le [tableau 4.3](#) compare directement ces constantes cinétiques pour les cinq échantillons non-laminés, polis miroir puis oxydés sous faible P(O<sub>2</sub>) utilisés lors de l'étude de reproductibilité.

TABLE 4.3 – Comparaison des constantes cinétiques (paraboliques) issues de la loi parabolique "simple" et de la loi parabolique complète déterminées pour des échantillons non-laminés, polis miroir, oxydés environ 300 h sous faible ou forte P(O<sub>2</sub>) issus des tableaux 4.1 et 4.2. Les erreurs expérimentales pour  $k_p$  et  $K$  sont respectivement de  $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$  et  $\pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$  ; elles sont calculées avec la loi de Student pour un seuil de confiance de 95%.

Échantillon	Constantes cinétiques des lois paraboliques, unités	
	Loi parabolique complète $k_p \text{ (mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}\text{)}$	Loi parabolique "simple" $K \text{ (mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}\text{)}$
A, faible P(O <sub>2</sub> )	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
B, faible P(O <sub>2</sub> )	$7 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$
C, faible P(O <sub>2</sub> )	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
D, faible P(O <sub>2</sub> )	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Moyenne faible P(O <sub>2</sub> )	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Moyenne forte P(O <sub>2</sub> )	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$

Les valeurs des constantes cinétiques présentées dans le [tableau 4.3](#) qu'elles soient issues de la loi parabolique complète ou "simple" sont très proches.  $k_p$  ou  $K$  sont de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$  allant de  $4$  à  $10 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ . Dans la suite de cette étude, c'est la loi parabolique complète qui sera utilisée. Puisque la constante linéaire  $k_l$  issue de la

loi parabolique complète n'est pas exploitable, seule la constante parabolique  $k_p$  sera exploitée. Laisser de côté la loi parabolique "simple" permet de s'affranchir de la troncature graphique nécessaire à la mise en place de cet ajustement, comme expliqué précédemment. Les ajustements avec la loi parabolique "simple" seraient alors moins reproductibles pour tirer des conclusions sur les différents échantillons étudiés par la suite que ceux obtenus avec l'utilisation de la loi parabolique complète. D'ailleurs, la précision des mesures va dans ce sens : les valeurs de  $K$  sont données à  $\pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$  alors que celles de  $k_p$  sont données à  $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Outre le recouvrement des barres de non-discernabilité présenté précédemment en [figure 4.5](#) à la page 67, l'utilisation des constantes cinétiques obtenues à l'aide des lois paraboliques permet d'obtenir la constante cinétique  $k_p$  obtenue pour la courbe moyenne d'oxydation sur les échantillons non laminés, polis miroir et oxydés sous forte  $P(\text{O}_2)$  ; elle est présentée dans la dernière ligne du [tableau 4.3](#) et les graphiques correspondants sont visibles en [figure 4.9](#). Les valeurs de la constante cinétique parabolique sont du même ordre de grandeur pour les courbes moyennes obtenues sur les échantillons non-laminés, polis miroir, oxydés sous faible ou forte  $P(\text{O}_2)$ . La variation de la  $P(\text{O}_2)$  dans la gamme étudiée dans ces travaux n'affecte pas la cinétique d'oxydation qui reste de type parabolique avec une constante cinétique  $k_p \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ .

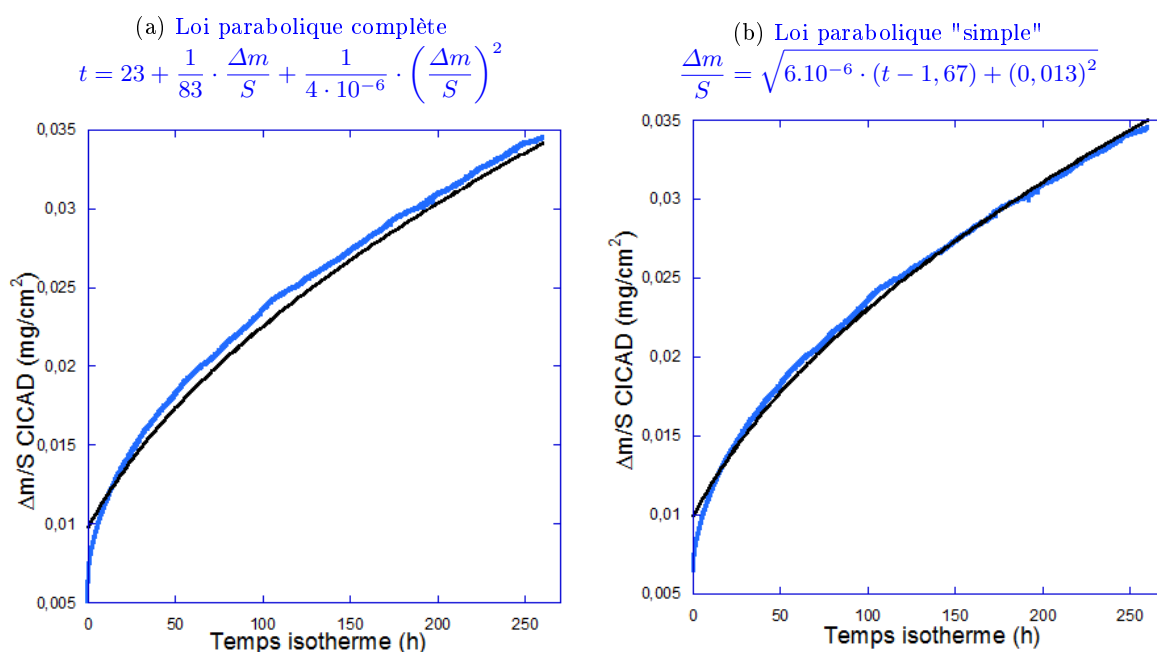


FIGURE 4.9 – Superposition de courbes de thermogravimétrie (traits épais bleus) et de leur ajustement avec une loi parabolique (trait fin noir) pour la moyenne des échantillons polis miroir, non-laminés, oxydés sous forte  $P(\text{O}_2)$ . Les valeurs des paramètres issus des ajustements sont reportées dans le [tableau 4.3](#).

## Bilan

La pression partielle en dioxygène, dans la gamme étudiée entre  $10^{-6}$  et 0,2 bar, ne semble jouer aucun rôle sur les cinétiques d'oxydation. Les allures des courbes sont similaires, de type parabolique, sous forte et sous faible  $P(O_2)$  et les bandes de non-discernabilité des courbes se recouvrent. Les ajustements cinétiques réalisés avec une loi parabolique complète montrent que la constante cinétique parabolique  $k_p$  est très proche dans les deux cas et vaut environ  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ . Les résultats acquis au cours de cette étude montrent que la pression partielle en dioxygène  $P(O_2)$  n'a pas d'influence mesurable sur la cinétique d'oxydation d'échantillons en alliage 690 non-laminés, polis miroir puis oxydés à 700 °C.

### 4.2.3 Influence du laminage

*Les résultats qui suivent ne concernent que les échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$ .*

De la même façon que pour l'influence de la  $P(O_2)$  dans les paragraphes précédents, les variations expérimentales constatées par ATG sur les échantillons laminés par rapport à des échantillons non-laminés ([figure 4.10](#)) indiquent que les cinétiques d'oxydation sous faible  $P(O_2)$  ne sont pas modifiées par un laminage à 20%. En effet, le recouvrement des deux ensembles de barres est large entre les échantillons non-laminés et laminés à 20%. De même, la constante cinétique présentée dans la [figure 4.11a](#) vaut  $7 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ ; elle est très proche de la valeur de  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$  trouvée dans le cas d'un échantillon non-laminé oxydé dans les mêmes conditions. En revanche, un laminage à 40% affecte clairement la cinétique d'oxydation (dans la [figure 4.10](#), le recouvrement est faible entre le couple de courbes pour des taux de laminage de 0 et 20% et la courbe pour 40% de laminage) et donne naissance à une couche d'oxyde plus épaisse pour une même durée d'exposition à l'atmosphère oxydante. La constante de cinétique d'oxydation est déterminée à l'aide d'un ajustement avec la loi parabolique complète dont le graphique est représenté en [figure 4.11b](#). Dans le cas d'un échantillon laminé à 40%,  $k_p$  vaut  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ , soit environ deux fois supérieure à celle de référence.

Un laminage à 20% produit un effet négligeable sur la cinétique d'oxydation. En revanche, un taux d'écrouissage de 40% semble accélérer l'oxydation. Le taux d'écrouissage doit être très élevé pour observer un effet mesurable sur la cinétique d'oxydation (20% de laminage est insuffisant). Le détail des valeurs des constantes cinétiques d'oxydation est donné dans le [tableau 4.4](#) en

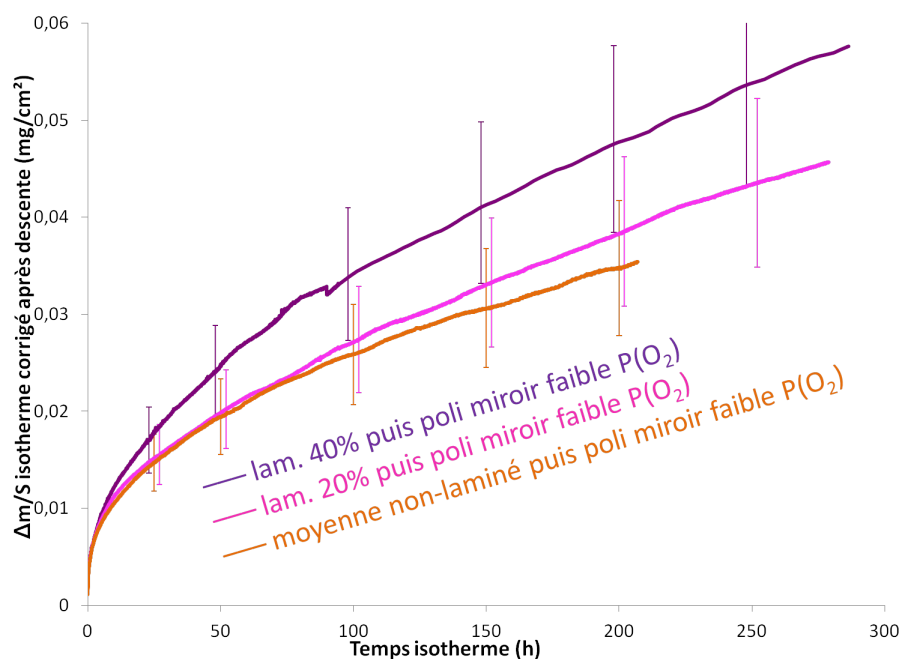


FIGURE 4.10 – Comparaison des courbes cinétiques moyennes sous faible  $P(O_2)$  pour des échantillons ayant subis différents laminages (0, 20 et 40%) puis polis miroir avec les barres de non-discernabilité correspondantes.

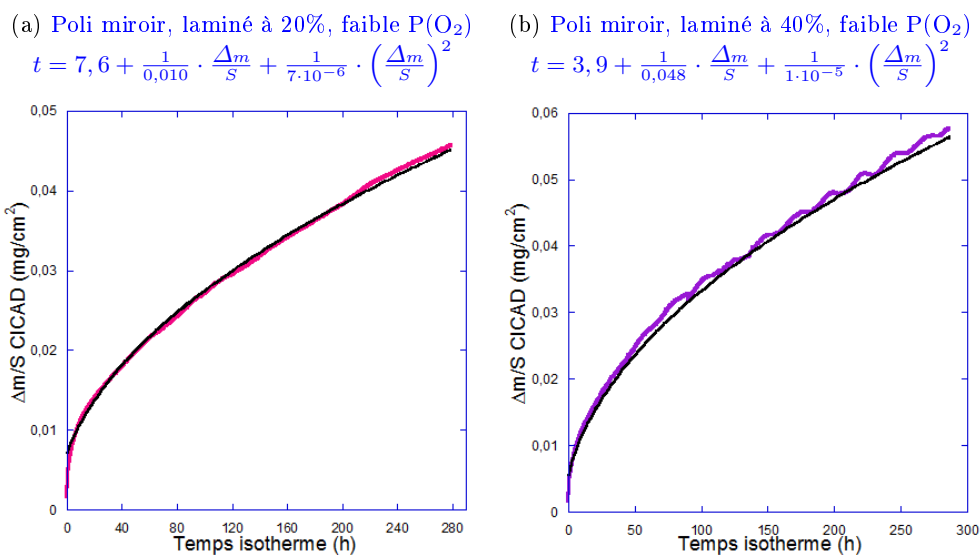


FIGURE 4.11 – Superposition de courbes de thermogravimétrie (traits épais de couleur) et de leur ajustement avec une loi parabolique complète (trait fin noir) pour différentes conditions d'oxydation. Les données issues du tracé des ajustements sont rassemblées dans le [tableau 4.4](#).

fin de chapitre (page 80). L'allure des courbes cinétiques et l'augmentation significative du  $k_p$  indiquent qu'au delà d'un certain taux de laminage, la cinétique d'oxydation est globalement accélérée par le laminage.

**Bilan**

Un laminage à 20% ne modifie pas de manière significative la cinétique d'oxydation. L'augmentation de la densité de défauts d'écrouissage de l'alliage par laminage à 40% conduit à une augmentation de la vitesse d'oxydation.

#### 4.2.4 Influence de la rugosité

Ce paragraphe vise à dissocier les effets d'écrouissage (simulés par un laminage intense étudiés dans le paragraphe précédent) et les effets de la rugosité de surface (qui implique forcément de l'écrouissage) en étudiant des échantillons présentant déjà une forte densité de défauts d'écrouissage dus à un laminage à 40%. La [figure 4.12](#) compare deux échantillons ayant chacun subi un laminage à 40% avec dans un cas un polissage miroir (courbe du bas en violet) et dans l'autre cas un polissage au papier SiC de grade 1200 (courbe du haut en noir). Une telle différence de polissage final permet d'étudier l'effet de la rugosité sans faire varier de manière significative le taux d'écrouissage. La [figure 4.12](#) montre que l'augmentation de la rugosité de surface permet la formation d'une couche d'oxyde environ 40% plus épaisse que dans le cas d'un échantillon poli miroir. L'allure de la courbe semble indiquer que l'augmentation de la vitesse d'oxydation est particulièrement marquée aux premiers instants. Le recouvrement des deux ensembles de barres de non-discernabilité présentées sur la [figure 4.12](#) est faible. La rugosité augmente notablement la vitesse d'oxydation.

L'ajustement de la courbe d'ATG d'un échantillon laminé à 40%, poli au grade 1200 puis oxydé sous faible  $P(O_2)$  avec une loi parabolique complète est présentée dans la [figure 4.13](#). La constante cinétique d'oxydation  $k_p$  issue de ce graphique vaut  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mg.cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ . Elle est environ deux fois supérieure à celle obtenue dans le cas d'un échantillon laminé à 40% puis poli miroir et entre trois et quatre fois supérieure à la valeur de référence ( $6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$  pour un échantillon non-laminé, poli miroir oxydé sous faible  $P(O_2)$ ). L'effet de la rugosité de surface sur l'augmentation de la vitesse d'oxydation n'est donc pas limité aux premiers instants de l'oxydation et reste marqué tout au long de la croissance de la couche d'oxyde.

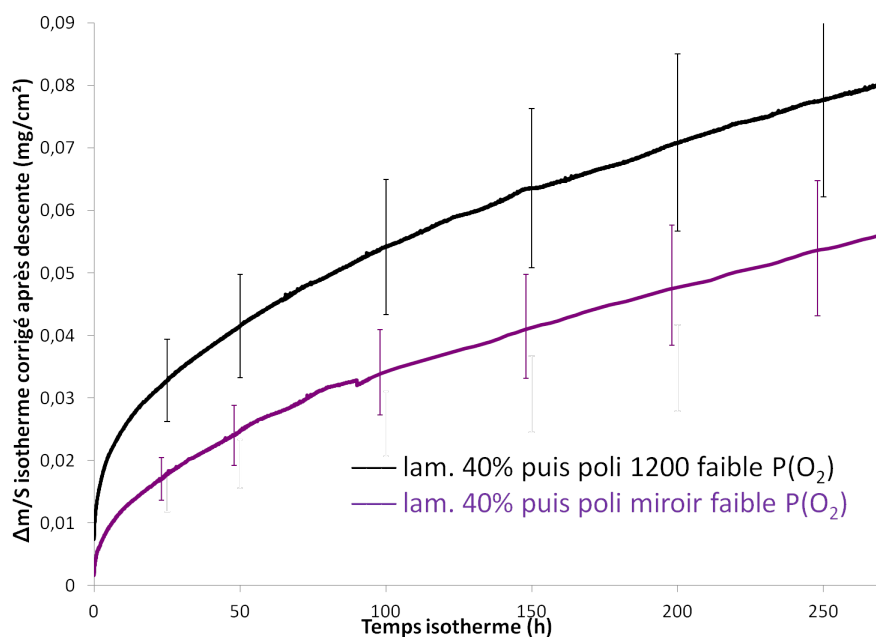


FIGURE 4.12 – Comparaison des courbes cinétiques moyennes sous faible  $P(O_2)$  pour des échantillons ayant subi un laminage à 40% et un polissage miroir ou plus grossier (grade 1200) avec les barres de non-discernabilité correspondantes.

(a) Poli grade 1200, laminé à 40%, faible  $P(O_2)$

$$t = 23 + \frac{1}{0,0064} \cdot \frac{\Delta m}{S} + \frac{1}{2 \cdot 10^{-5}} \cdot \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2$$

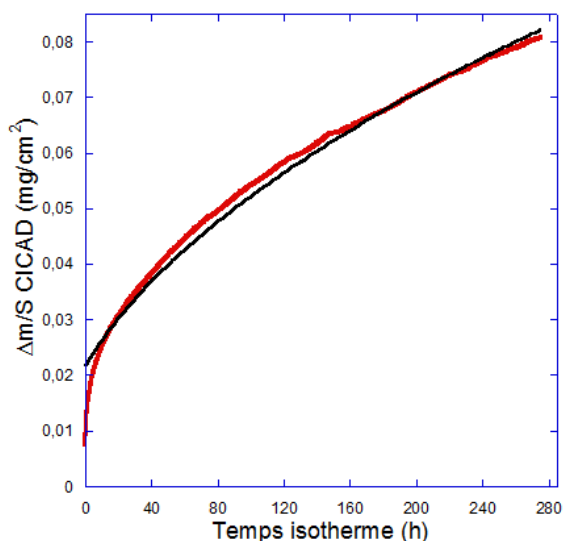


FIGURE 4.13 – Superposition de courbes de thermogravimétrie (traits épais orange) et de son ajustement avec une loi parabolique complète (trait fin noir) pour un échantillon laminé à 40%, poli au papier SiC grade 1200 puis oxydé sous faible  $P(O_2)$ .

Les données issues de l'ajustement sont rassemblées dans le [tableau 4.4](#).

Bilan

La rugosité de la surface avant l'essai de corrosion semble accélérer l'oxydation de façon nette aux premiers instants de l'oxydation tout en restant notable par la suite. Par rapport à un échantillon non-laminé et poli miroir, l'épaisseur d'oxyde d'un échantillon cumulant un laminage à 40% et une rugosité de surface élevée est pratiquement doublée.

### 4.3 Conclusion quant à la cinétique d'oxydation de l'alliage 690

Ce chapitre a permis la mise en place d'une méthode pour apprécier les différences entre les courbes thermogravimétriques et pouvoir conclure quand à l'effet de certains paramètres expérimentaux sur les cinétiques d'oxydation. La méthode de correction des courbes d'analyse thermogravimétrique ainsi que l'intérêt de telles mesures correctrices ont également été montrés. Parmi les effets étudiés dans ces travaux, la  $P(O_2)$  (pour les deux valeurs de  $P(O_2) \approx 10^{-6}$  bar et  $\approx 0,2$  bar étudiées) n'a pas d'effet mesurable sur les cinétiques d'oxydation. Sous faible  $P(O_2)$ , la présence de défauts d'écrouissage introduits par laminage accélère la cinétique d'oxydation tout particulièrement aux premiers instants d'exposition de l'alliage à l'atmosphère oxydante. Enfin, la rugosité de surface est également un facteur accélérant l'oxydation de l'alliage 690 de façon très marquée aussi bien aux premiers instants de l'oxydation qu'à plus long terme. Les différentes constantes cinétiques, signe de la vitesse d'oxydation selon les diverses conditions d'exposition rencontrées dans cette étude, sont résumées dans le [tableau 4.4](#).

TABLE 4.4 – Paramètres de la loi parabolique complète déterminés pour des échantillons oxydés dans différentes conditions. Les courbes correspondantes et leurs ajustements sont visibles en [figures 4.6, 4.9a, 4.11 et 4.13](#). Les erreurs expérimentales pour  $k_p$  ( $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ ) et  $e_0$  ( $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}$ ) sont calculées à l'aide d'une loi de Student avec un seuil de confiance de 95%.

État du substrat et conditions d'oxydation	Paramètres de la loi parabolique complète		
	$k_p$ ( $\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ )	$e_0$ ( $\text{mg.cm}^{-2}$ )	$e_0$ (nm)
Poli miroir, non laminé, faible $P(O_2)$	$6 \cdot 10^{-6}$	0,008	49
Poli miroir, non-laminé, forte $P(O_2)$	$4 \cdot 10^{-6}$	0,010	59
Poli miroir, laminé à 20%, faible $P(O_2)$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,007	43
Poli miroir, laminé à 40%, faible $P(O_2)$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,006	34
Poli grade 1200, laminé à 40%, faible $P(O_2)$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,022	130

Les impacts de la  $P(O_2)$ , du laminage et de la rugosité de surface étant désormais connus du point de vue de la cinétique, le chapitre suivant se consacre à l'étude de l'effet des mêmes paramètres sur la nature et la structure de l'oxyde formé.

## Chapitre 5

# Caractérisation des couches d'oxyde formées sur l'alliage 690 après traitement thermique

Dans ce grand labyrinthe, allant de salle en salle,  
De saison en saison, et de guerre en aubade,  
J'ai fait cent fois mon lit, j'ai fait cent fois mes malles,  
J'ai fait cent fois la valse, et cent fois la chamade.  
Dans : *Le Minotaure*

Barbara

LE présent chapitre vise à caractériser les modifications subies par les plaquettes d'alliage 690 oxydées en thermobalance à 700 °C. Dans un premier temps, une observation de surface permettra d'obtenir des informations topologiques sur l'oxyde formé sans dégradation des éprouvettes. Dans un deuxième temps, des coupes transverses offriront une vue de la couche d'oxyde dans toute son épaisseur ainsi qu'une vue de l'impact de l'oxydation sur le substrat métallique. Ces deux types d'information morphologique sont obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Dans un troisième temps, un diagramme de stabilité thermodynamique mettra en perspective les phases potentiellement formées puis une analyse de la composition de la couche d'oxyde sera effectuée à l'aide de spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) et de spectrométrie de photoémission à rayons-X (XPS). L'étude par diffraction des rayons-X (DRX) de la structure cristalline des oxydes obtenus clôturera ce chapitre.



## 5.1 Morphologie de surface des couches d'oxyde

Les morphologies de surface présentées dans cette partie sont obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Les effets de trois paramètres sont confrontés : la pression partielle en dioxygène  $P(O_2)$ , la durée d'oxydation entre 20 min et 2500 h et l'état de surface du matériau (en termes de taux d'écaillage et de rugosité).

### 5.1.1 Effet de la $P(O_2)$

*Pour rappel : dans le reste de ces travaux, les expressions "faible  $P(O_2)$ " et "forte  $P(O_2)$ " désignent une pression partielle en dioxygène valant respectivement environ  $10^{-6}$  bar et 0,2 bar. Les détails de la composition des gaz utilisés sont exposés dans le [tableau 3.3](#) en page 39.*

La [figure 5.1](#) montre un ensemble d'images prises sur deux échantillons oxydés environ 300 h sous forte et sous faible  $P(O_2)$  à différents grossissements. Des protubérances sont immédiatement visibles sur les [figures 5.1a et 5.1b](#), elles dessinent les joints de grains de l'alliage métallique sous-jacent, la taille de grain de ce dernier étant d'environ  $35\ \mu\text{m}$ . Avec un grossissement plus important ([figures 5.1c et 5.1d](#)), la surface apparaît constituée de nombreux petits cristallites. Il est possible de noter sur les [figures 5.1e et 5.1f](#) que l'homogénéité des cristallites tant par leur taille que leur forme concerne aussi bien les protubérances que le reste de la surface oxydée. Aucune différence n'apparaît entre les différents échantillons selon que l'oxydation soit menée sous faible ou forte  $P(O_2)$ . De temps à autres, des protubérances de taille plus importante et de forme géométrique apparaissent. Il s'agit de carbonitrides de titane oxydés qu'il est facile de distinguer du reste de l'oxyde en surface des échantillons comme le montre la [figure 5.2](#).

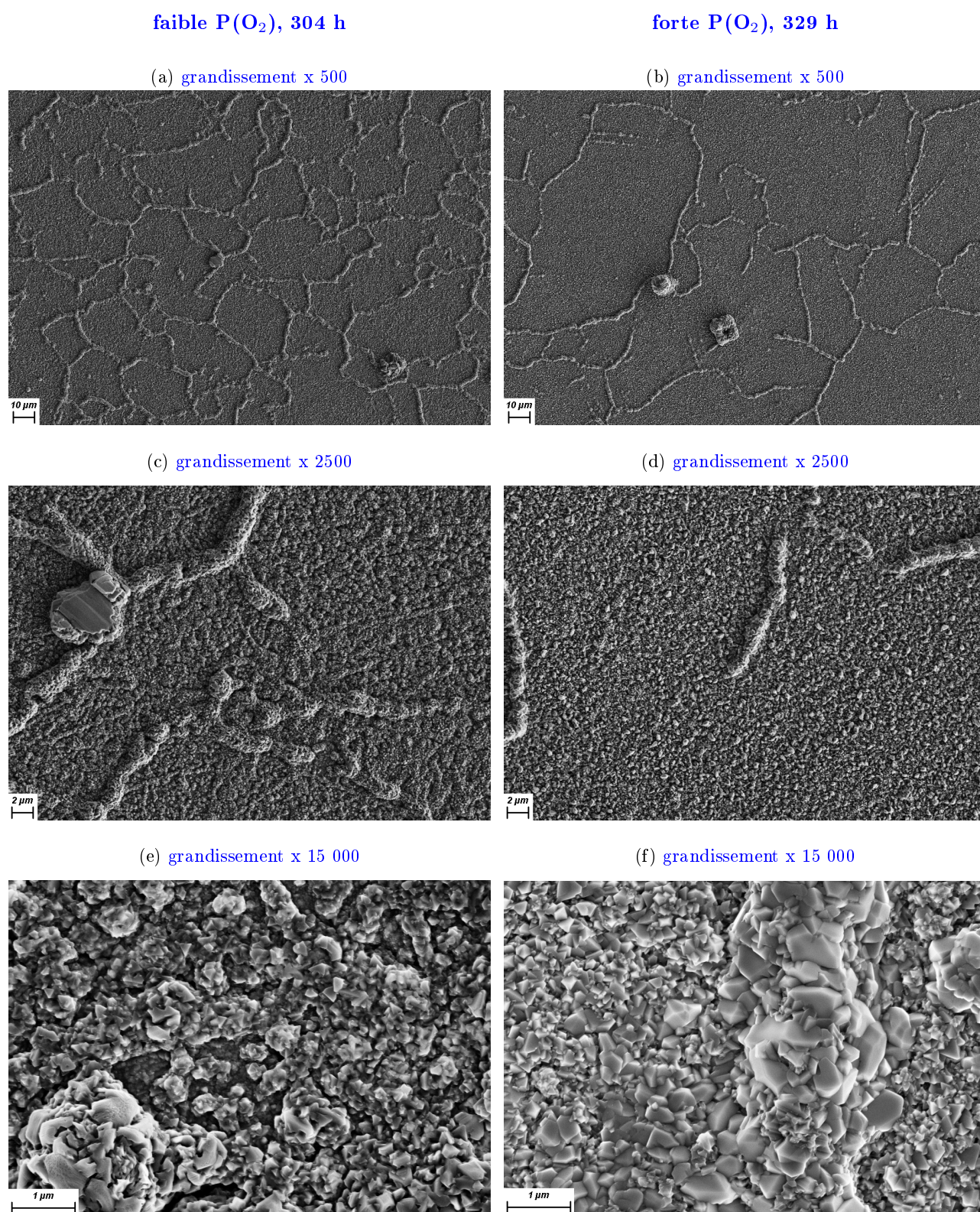


FIGURE 5.1 – Photographies MEB-FEG de la surface de deux échantillons d'alliage 690 oxydés environ 300 h sous différentes  $P(O_2)$  à différents grandissements.



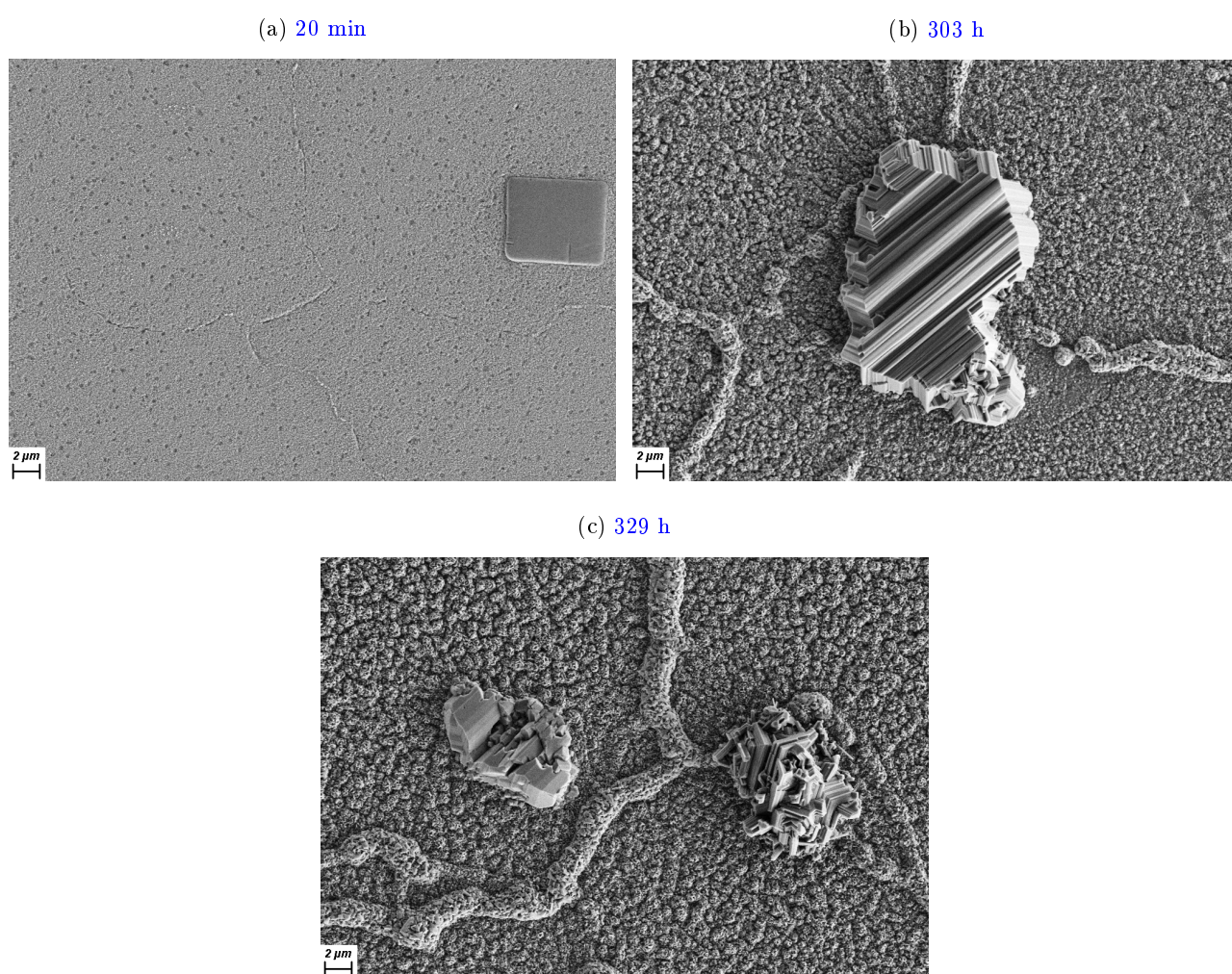


FIGURE 5.2 – Photographies MEB-FEG de précipités de carbonitrides de titane oxydés sous faible  $P(O_2)$  pour différentes durées au grandissement  $\times 2500$ .

**Bilan**

Les morphologies de surface des échantillons oxydés sous faible ou forte  $P(O_2)$  sont identiques. Une oxydation préférentielle le long des joints de grains de l'alliage et une nanoscrystallisation de la surface sous forme de petits cristallites apparaissent quelle que soit la  $P(O_2)$  mise en œuvre.

**5.1.2 Effet de la durée d'oxydation**

Cette partie des caractérisations se penche sur différents échantillons oxydés pour des durées variées. Le but est l'étude de l'évolution de la morphologie de l'oxyde en surface en fonction de la durée d'oxydation.

Étant donnée l'absence de différence entre les morphologies des échantillons obtenus sous faible et forte  $P(O_2)$ , la chronologie de la [figure 5.3](#) ne présente que des images d'échantillons obtenus sous forte  $P(O_2)$ . Un peu plus de deux heures après le transitoire en température, des cristallites sont déjà visibles à la surface de l'alliage ([figure 5.3a](#)). Ces cristallites ne sont pas encore très homogènes en taille et il est notable que les joints de grains de l'alliage semblent moins oxydés que le reste de la surface : des creux se dessinent effectivement le long des joints de grains de l'alliage sous-jacent. Avec l'augmentation de la durée d'exposition ([figure 5.3b](#)), les creux au niveau des joints de grains de l'alliage se comblerent et la surface de l'échantillon devient plus uniforme ; les cristallites se multiplient, leur taille restant du même ordre de grandeur qu'à l'issue du transitoire. Dès une dizaine d'heures ([figure 5.3b](#)), les premières protubérances commencent à apparaître mais il faut attendre environ 70 h d'oxydation pour que le dessin des joints de grains de l'alliage 690 soit vraiment caractéristique et que les protubérances ne se rejoignent. Une fois cette étape accomplie, les protubérances continuent de croître et l'oxydation de la surface se poursuit sans autre modification morphologique marquante jusqu'à environ 1000 h ([figures 5.3d, 5.3e et 5.3f](#)).



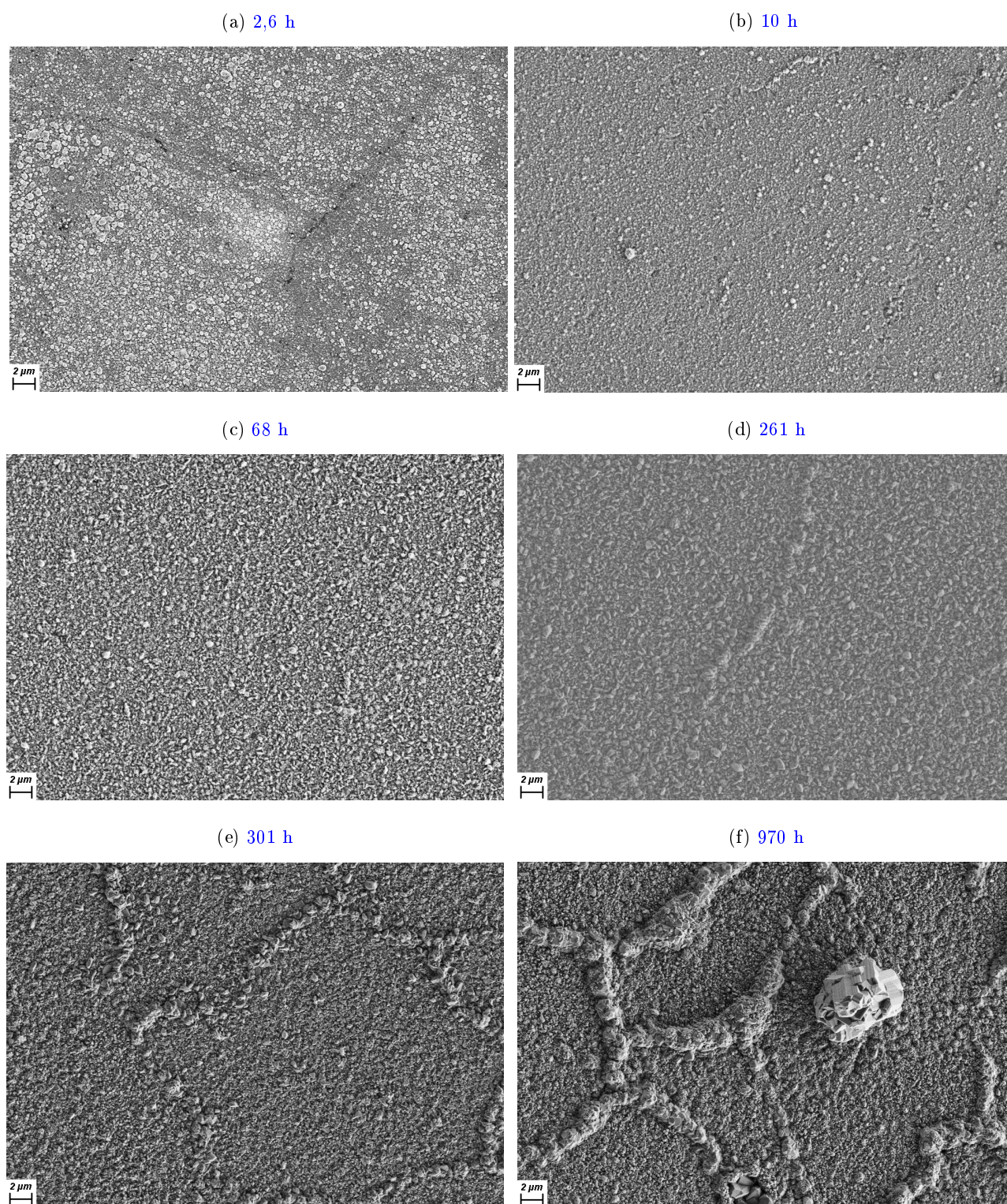


FIGURE 5.3 – Photographies MEB-FEG d'éprouvettes d'alliage 690 oxydées sous forte  $P(O_2)$  pour différentes durées au même grandissement  $\times 2500$ .

**Bilan**

Les résultats précédents montrent une nanocristallisation de la surface dès la fin du régime transitoire en température. Une oxydation préférentielle au niveau des joints de grains est visible dès 10 h d'oxydation. D'abord détectable seulement par endroits, elle s'étend le long des joints de grains avec l'augmentation de la durée d'exposition au gaz oxydant, sous faible comme sous forte  $P(O_2)$ . Une telle différence de comportement entre les joints de grains de l'alliage et le cœur des grains du substrat laisse supposer l'existence de deux régimes d'oxydation différents associés chacun à l'un de ces deux types de zone. Les analyses destinées à comprendre les mécanismes d'oxydation sont présentés dans le chapitre 6.

La morphologie de la couche pour un état de surface poli miroir étant désormais identifiée, l'effet de l'état de surface initial sur l'oxydation va être abordé au paragraphe suivant.

### 5.1.3 Effet de l'état de surface

Les effets de l'état de surface qui vont être présentés ici n'ont été étudiés que pour des échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$ . Toutefois, les différences d'état de surface sont de deux natures. Dans un premier temps, il s'agit de voir l'impact de la présence de défauts d'écrouissage sur le phénomène d'oxydation. Pour ce faire, des échantillons ont subi un laminage, ayant conduit à une réduction de leur épaisseur initiale de 20 ou 40%, afin d'augmenter la quantité de défauts métallurgiques dans l'alliage et ainsi simuler l'effet d'un écrouissage superficiel sur l'oxydation. L'état de référence par rapport auquel les impacts de ces défauts sont comparés est celui d'un échantillon n'ayant subi aucun laminage autre que celui indissociable du polissage de la surface. Dans tous les cas, les échantillons sont polis miroir. Dans un second temps, c'est l'effet de la rugosité de surface qui est abordé sur des échantillons ayant déjà subi un laminage intense (40%). La morphologie de surface d'un échantillon laminé puis poli miroir sera alors comparée à celle d'un échantillon laminé à 40% puis poli avec un papier SiC de grade 1200.

#### Effet du laminage sur l'oxydation

Les morphologies de surface des échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$  ne sont pas tout à fait identiques suivant le laminage qui leur a été imposé. La structure reste similaire à celle des échantillons non écrouis par laminage décrits dans les paragraphes précédents avec une couche



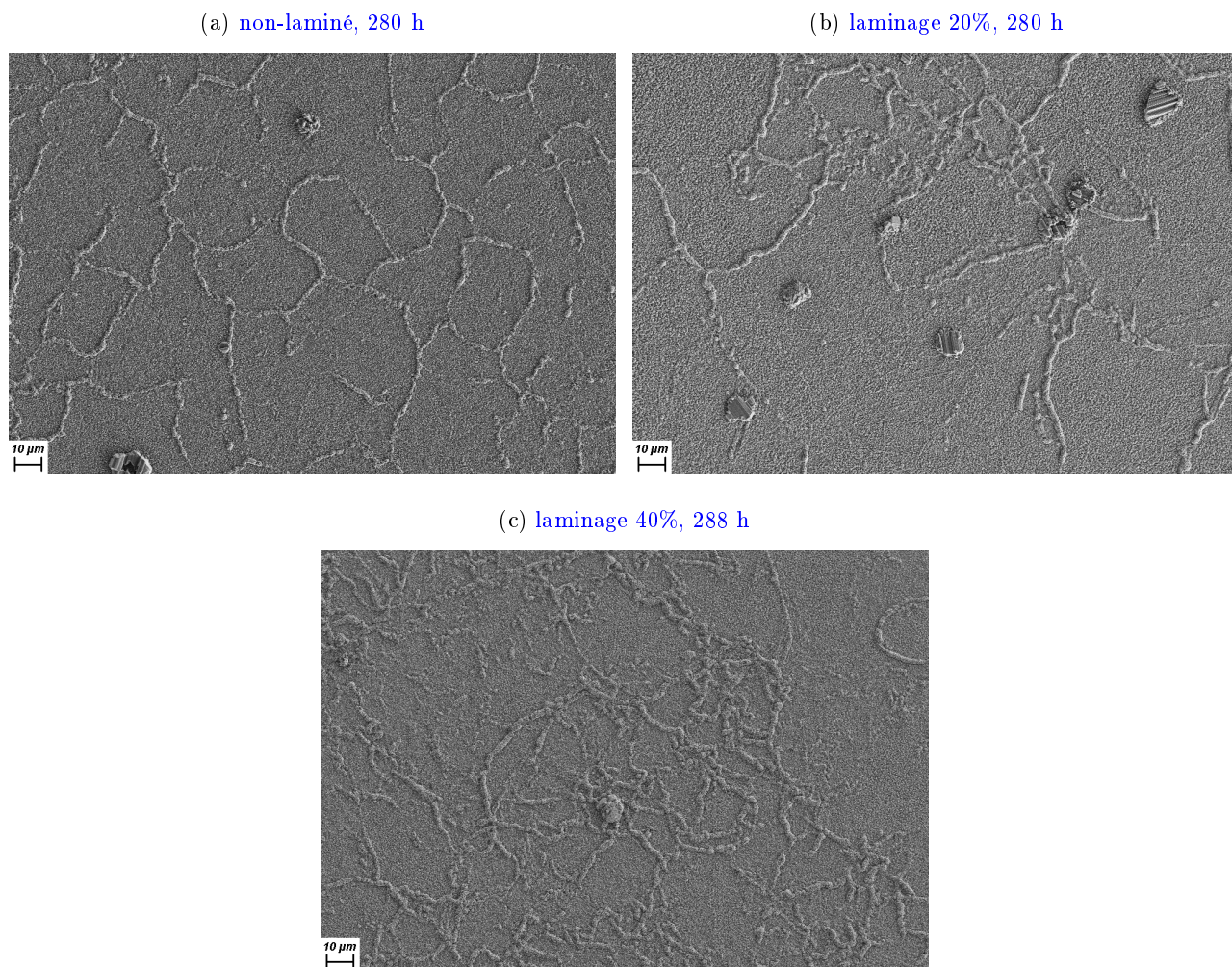


FIGURE 5.4 – Photographies MEB-FEG d'éprouvettes d'alliage 690 laminées à différents taux de réduction d'épaisseur, toutes polies miroir puis oxydées sous faible  $P(O_2)$  environ 300 h au même grandissement  $\times 500$ .

d'oxyde nanocristallisée et une oxydation préférentielle le long des joints de grains de l'alliage sous-jacent comme la [figure 5.4](#) le met en évidence. En revanche, plus le taux de laminage est important, plus le réseau formé par les protubérances résultant d'une oxydation préférentielle se densifie. Cette densification se traduit par une diminution de la taille moyenne des cellules formées par les protubérances. La distribution en taille de ces cellules devient également plus hétérogène lorsque le taux d'écroutissage augmente. La [figure 5.4](#) montre des zones de forte concentration de protubérances qui n'ont pas pu être corrélées *a priori* à la structure de joints de grains sous-jacente dans le substrat.

### Effet de la rugosité de surface sur l'oxydation

L'effet d'un laminage important (40%) sur la morphologie de surface de l'oxyde a été observé. L'oxydation d'un échantillon avec un état de surface volontairement rugueux (laminé à 40% comme précédemment puis poli avec un papier SiC de grade 1200) peut être observée. L'aspect de surface d'un tel échantillon est visible à différents grossissements en [figure 5.5](#). Aucune oxydation préférentielle n'est clairement visible et aucun réseau de protubérance ne correspond aux joints de grains de l'alliage comme c'est le cas avec un échantillon laminé à 40% puis poli miroir comme présenté en [figure 5.4c](#). La surface apparaît nanocristallisée et l'oxydation semble plus uniforme puisque le dessin des joints de grains de l'alliage sous-jacent n'apparaît plus, mais la surface de l'échantillon oxydé n'est pas aussi *homogène* que dans le cœur des grains observés précédemment ([figures 5.2 et 5.3](#)). Pour voir s'il existe une corrélation directe entre l'orientation des rayures de la surface polie avec un papier SiC de grade 1200 et la formation de protubérances, un autre essai où les rayures sont toutes orientées dans une seule direction est réalisé. Les observations de surface sont présentées sur la [figure 5.6](#). Les rayures sont encore bien visibles malgré les cristallites d'oxyde qui recouvrent l'intégralité de la surface de l'alliage. Des protubérances se développent mais sans lien apparent avec la direction des rayures de l'alliage ; en revanche, la densité de ces protubérances est plus importante que dans le cas d'un échantillon écroui puis poli miroir.

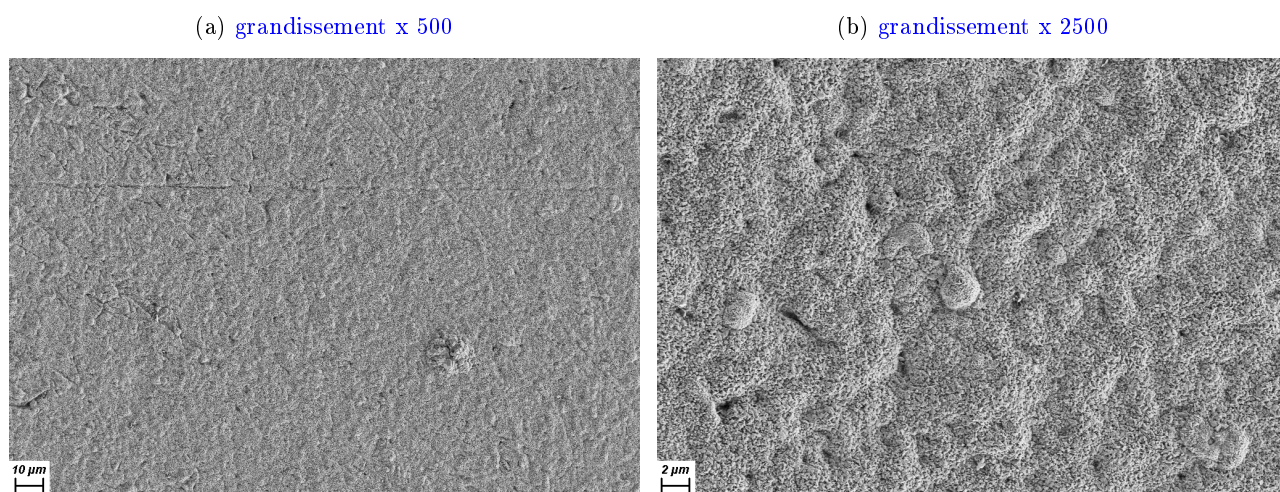


FIGURE 5.5 – Photographies MEB-FEG d'une éprouvette d'alliage 690 laminée à 40% puis polie avec un papier SiC de grade 1200 oxydée sous faible  $P(O_2)$  275 h à deux grossissements différents.



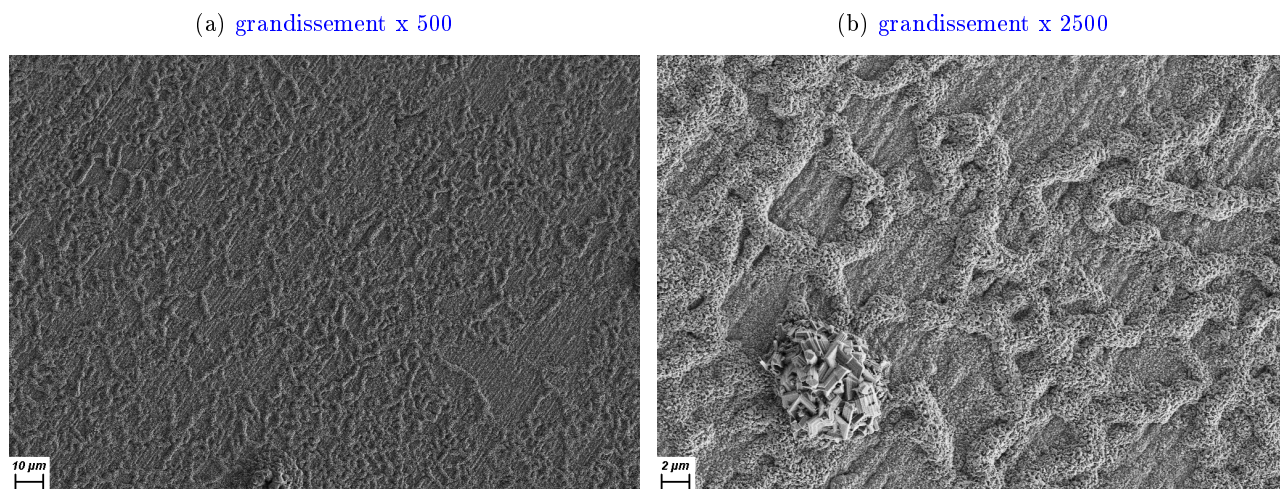


FIGURE 5.6 – Photographies MEB-FEG d'une éprouvette d'alliage 690 laminée à 40% puis polie au papier SiC 1200 dans une même direction (encore visible en diagonale de l'image) oxydée sous faible  $P(O_2)$  pendant 283 h à deux grandissements différents.

## Bilan

La présence de défauts en surface de l'alliage joue effectivement un rôle sur la croissance de la couche d'oxyde. L'introduction de défauts dans le matériau par laminage à froid semble modifier le mécanisme d'oxydation puisque l'oxydation préférentielle limitée aux joints de grains de l'alliage dans un échantillon non écroui semble s'étendre au cœur des grains sur une aire bien plus importante du substrat oxydé. Ce phénomène pourrait être attribué soit à une recristallisation durant le maintien à haute température des échantillons laminés, soit aux dislocations du substrat ; il est détaillé dans la section 5.2.3. Affranchis de l'écrouissage induit par un polissage plus rugueux *via* l'utilisation d'échantillons fortement laminés, la rugosité de surface du matériau modifie d'une façon similaire la morphologie des couches d'oxyde : une augmentation de la rugosité révèle un réseau de protubérances plus dense que dans le cas d'un échantillon *simplement* laminé puis poli miroir.

## 5.2 Observation des couches d'oxyde en coupes transverses

Les observations en coupe sont réalisées suite à l'enrobage des échantillons tel qu'il est décrit en annexe 9.1 en page 196. Comme le montre l'exemple de la [figure 5.7](#), cet enrobage comporte un dépôt d'or directement au contact de la couche d'oxyde ; l'échantillon doré est entouré de papier aluminium et le tout est enchâssé dans une résine conductrice.

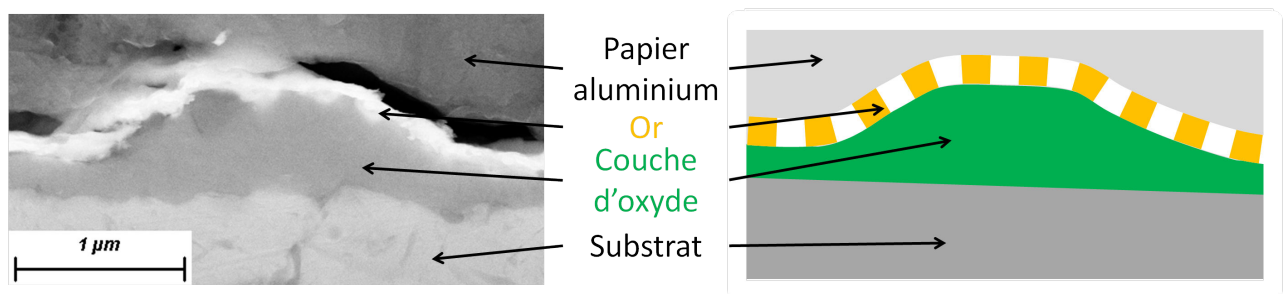


FIGURE 5.7 – Photographie MEB-FEG obtenue sur une coupe d'une éprouvette d'alliage 690 polie miroir oxydée 300 h sous faible  $P(O_2)$ . Mise en parallèle d'un schéma des différentes couches métalliques de protection pour une telle observation.

### 5.2.1 Effet de la $P(O_2)$

De même que pour la morphologie de surface, la différence entre les échantillons oxydés sous faible et sous forte  $P(O_2)$  lors des observations en coupe réalisées en MEB est inexistante, comme le montre la [figure 5.8](#). En effet, la couche d'oxyde vue en coupe confirme les observations de surface effectuées dans le paragraphe précédent : certaines zones présentent un net épaissement de la couche d'oxyde. L'écart entre deux de ces protubérances correspond d'ailleurs approximativement à la taille des grains de l'alliage comme le mettent en avant les vues en coupe de la [figure 5.9](#). De plus, la [figure 5.8](#) montrent qu'au niveau du joint de grains de l'alliage métallique des pores sont apparus. Ils présentent différentes formes et profils. Il est à noter que ces pores sont systématiquement liés à une présence de protubérances dans la couche d'oxyde.

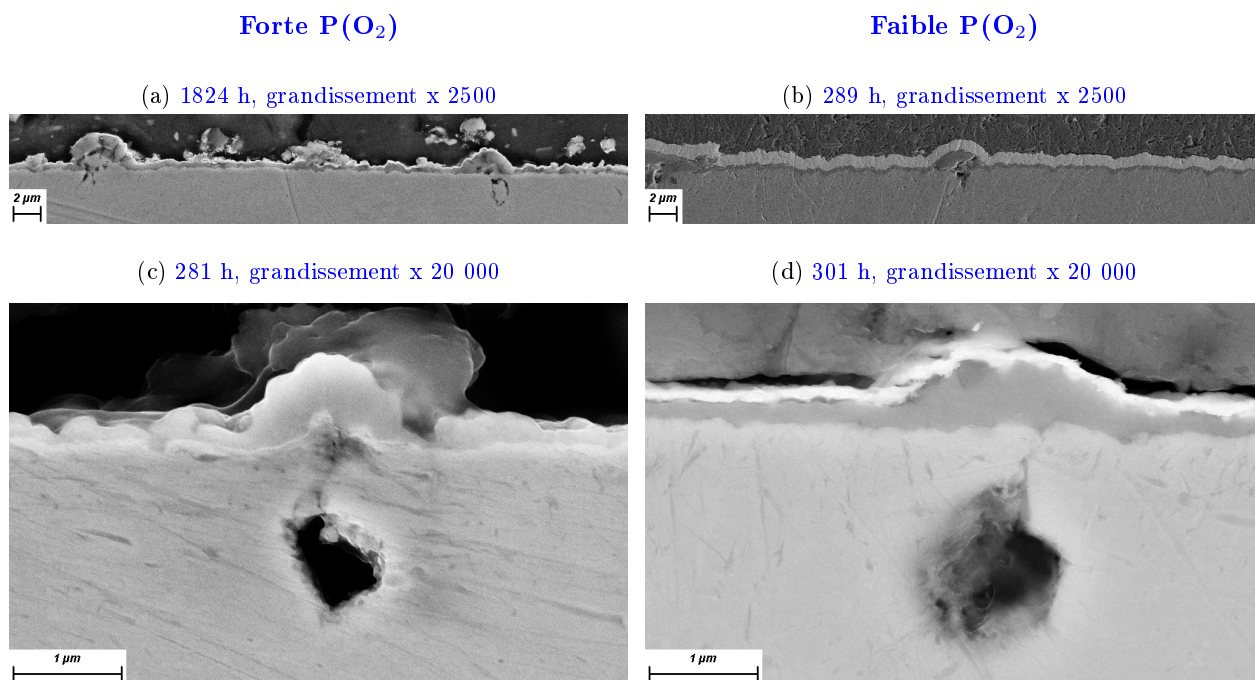


FIGURE 5.8 – Photographies MEB-FEG en coupe d'éprouvettes d'alliage 690 polies miroir oxydées pour différentes durées à différents grandissements.

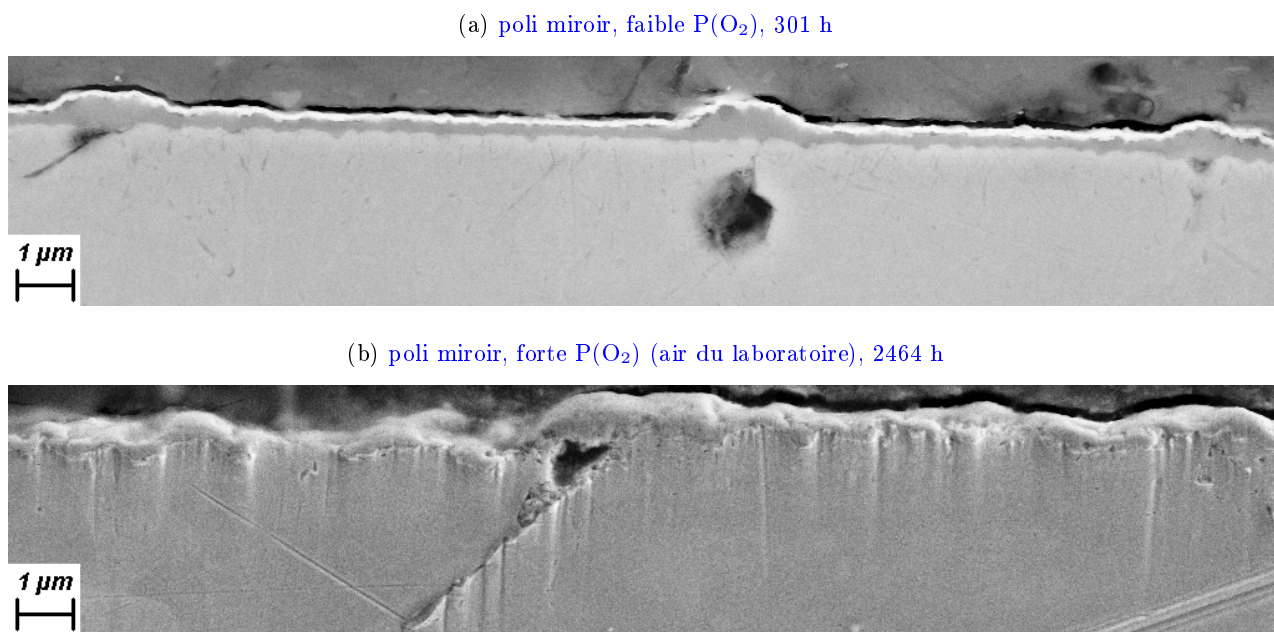


FIGURE 5.9 – Photographies MEB-FEG en coupe de différentes éprouvettes d'alliage 690 oxydées au même grandissement x 5000.

Une observation plus précise réalisée à l'aide d'un MET vient renforcer les observations précédentes. Un épaissement de la couche d'oxyde au niveau du joint de grain de l'alliage est bien visible sur la [figure 5.10](#). Ce joint de grain présente également un pore situé directement sous la couche d'oxyde et il est possible de voir sur la [figure 5.10b](#) que ce pore n'est pas totalement vide : une pénétration d'oxyde riche en aluminium ([figure 5.10c](#)) est présente dans une direction qui semble être celle du joint de grains (indiqué par un trait pointillé noir sur la partie inférieure droite de la l'image). Ce type de pore peut également présenter différentes formes comme le montre la [figure 5.11](#). Il est également notable que la porosité présentée en [figure 5.11c](#) semble discontinue. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer ce phénomène : soit ces différentes porosités alignées sont appelées à coalescer pour former une porosité de même dimension que celle présentée en [figures 5.11a et 5.11b](#) soit il s'agit d'une coupe fait très en avant ou très en arrière d'une porosité d'allure *habituelle*.

Les observations de microscopie électronique (à balayage (MEB) ou en transmission (MET)) montrent un premier indice de croissance cationique pour l'oxyde croissant à l'aplomb des joints de grains du substrat avec la présence de pores entre la couche d'oxyde et l'alliage métallique. Les échantillons oxydés sous forte ou sous faible  $P(O_2)$  présentent une morphologie tout à fait similaire. La couche est, comme le laissaient penser les images de morphologie de surface, constituée de très petits cristallites qui forment une couche compacte et continue d'environ 300 nm d'épaisseur (variant entre 100 nm pour les parties les plus fines et 550 nm pour la protubérance de la [figure 5.10](#)). Les protubérances d'oxyde se situent bien à l'aplomb des joints de grains de l'alliage sous-jacent. Chaque protubérance d'oxyde est associée à une porosité dans l'alliage à l'interface entre l'alliage et l'oxyde.



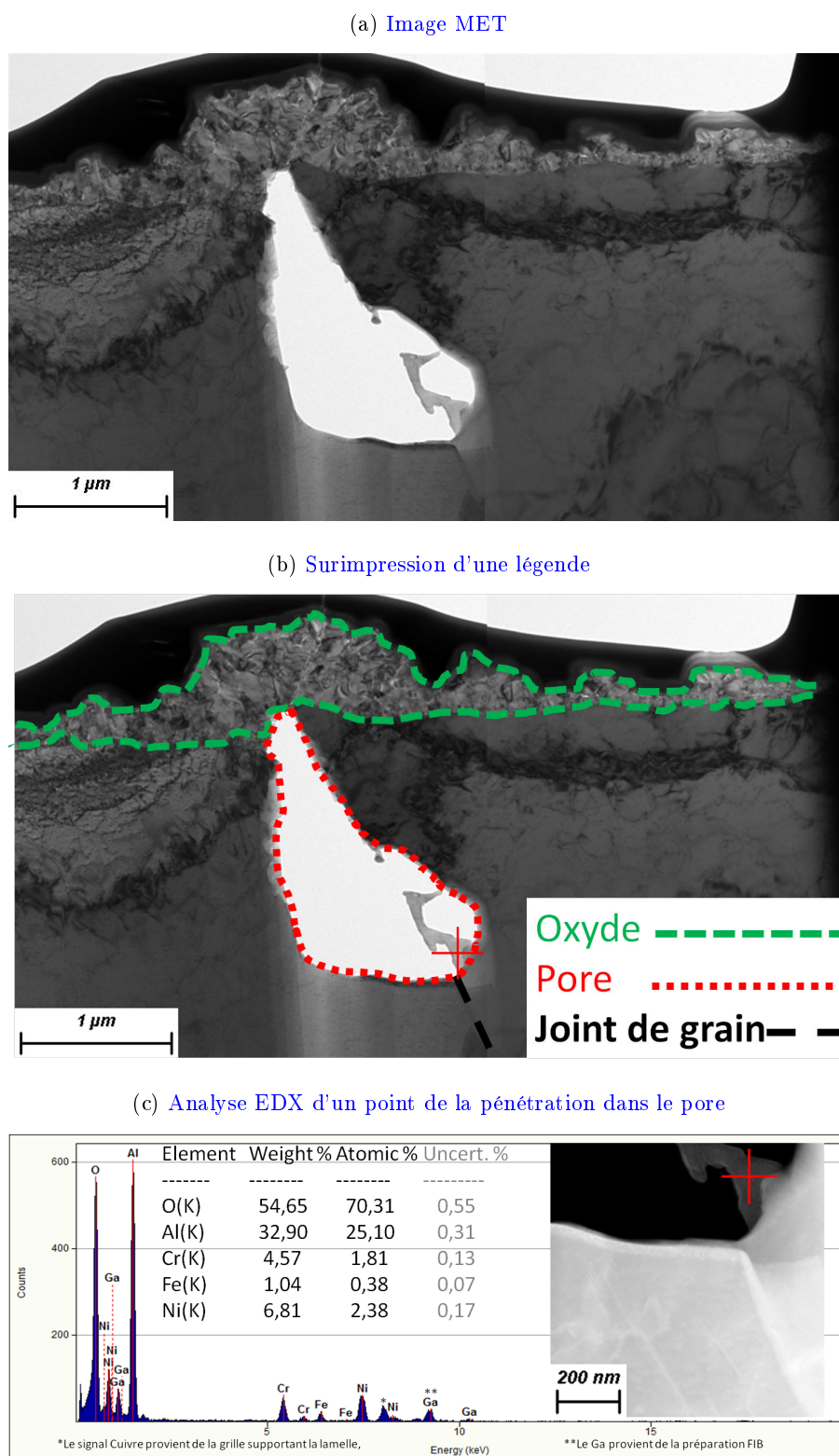


FIGURE 5.10 – Observation MET et analyse EDX associée d'un échantillon d'alliage 690 oxydé 329 h sous faible  $P(O_2)$ .  
La croix rouge sur les images (b) et (c) indique l'emplacement de l'analyse EDX.

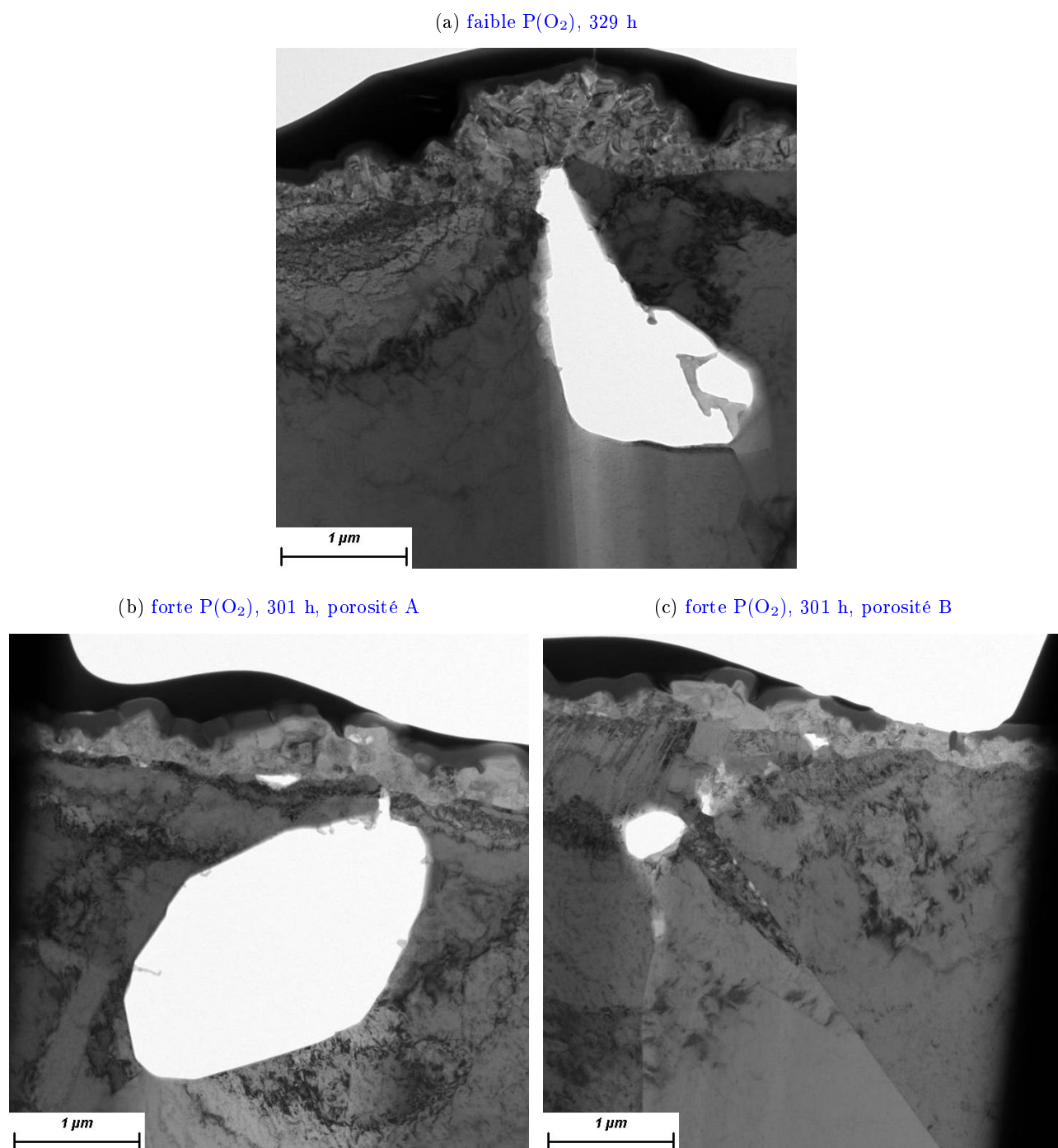


FIGURE 5.11 – Observations MET de différentes formes de porosités, réalisées sur des éprouvettes d'alliage 690 non-laminées, polies miroir puis oxydées environ 300 h sous faible ou forte  $P(O_2)$ .

La première différence entre les couches d'oxydes obtenues sous faible et forte  $P(O_2)$  apparaît grâce à une observation MET. La limite entre l'alliage et la couche d'oxyde est relativement plane et semble bien marquer l'interface initiale entre le milieu gazeux à haute température et l'alliage poli miroir comme le montre la [figure 5.12](#). Certaines très petites porosités peuvent être observées le long de cette interface. Ce type d'observation n'a été fait qu'à un seul endroit ([figure 5.12a](#)) sur l'échantillon observé au MET après une oxydation sous faible  $P(O_2)$  alors qu'une structure qui pourrait faire penser à une couche d'oxyde duplex a été observée plusieurs fois sous forte  $P(O_2)$  comme le montrent les [figures 5.12c à 5.12h](#). Il est important de rappeler cependant que les observations MET sont réalisées sur une petite portion d'un échantillon et que même si la minutie guide le choix de la zone à observer, la représentativité de chaque observation est toujours discutable.

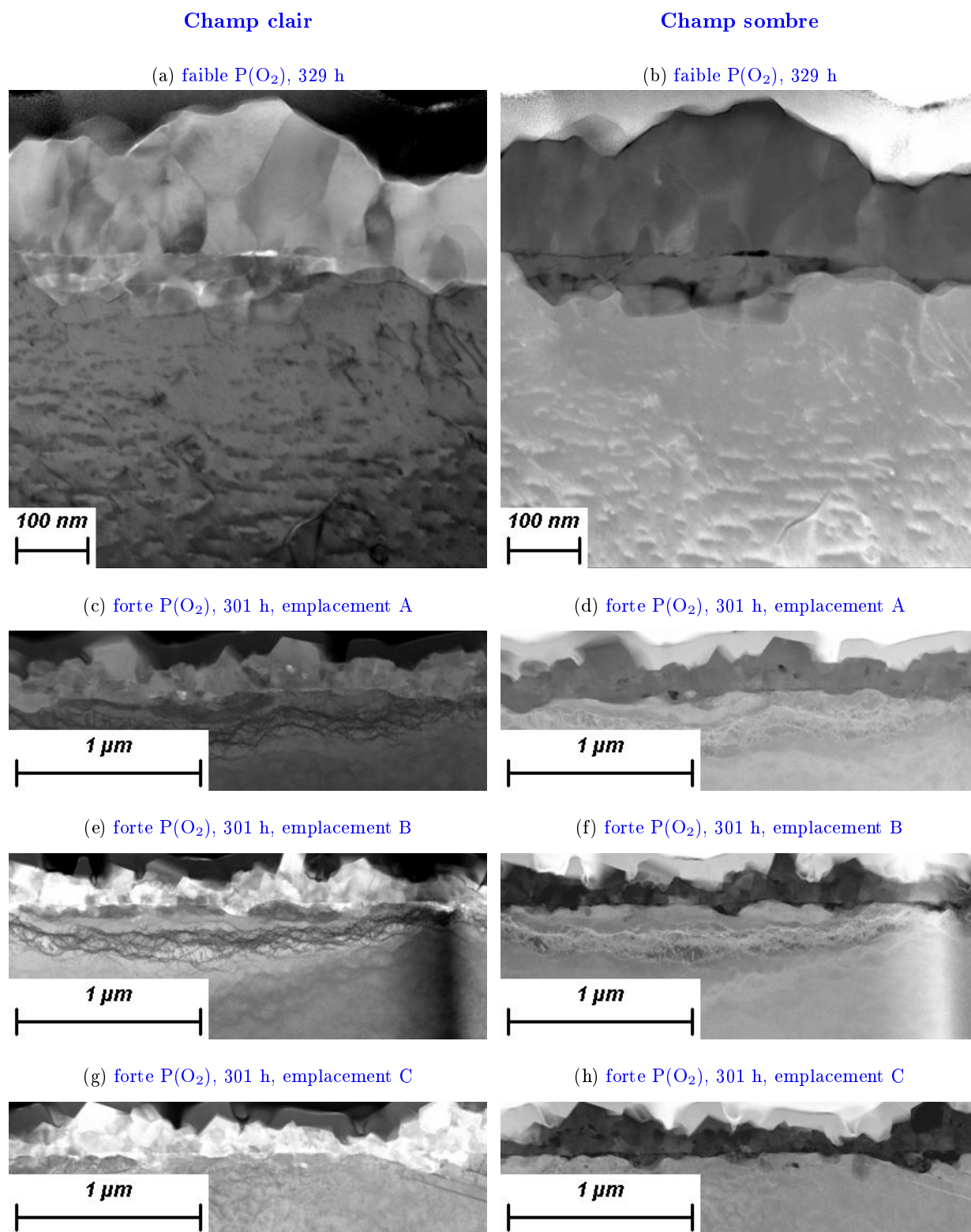


FIGURE 5.12 – Observations MET en champs clair et sombre de deux éprouvettes d'alliage 690 oxydés environ 300 h sous différentes  $P(O_2)$  à différents grossissements.



**Bilan**

Les observations en coupe viennent corroborer les observations de surface précédentes : que les oxydations soient conduites sous forte ou faible  $P(O_2)$ , la couche d'oxyde est continue et présente des protubérances à l'aplomb des joints de grains de l'alliage. Associées à ces protubérances, des pores sont observés dans l'alliage sous-jacent. Par endroits, de petites porosités à l'interface oxyde/alliage sont observables et délimitent une discrète structure duplex discontinue plus souvent présente pour l'échantillon oxydé sous forte  $P(O_2)$ .

**5.2.2 Effet de la durée d'oxydation**

La partie précédente ayant montré que les différences entre les échantillons oxydés sous faible et forte  $P(O_2)$  sont très peu marquées, l'effet de la durée d'oxydation présenté ici ne prend en compte que des échantillons oxydés sous forte  $P(O_2)$ . Étant donnée la faible épaisseur de la couche d'oxyde obtenue pour les temps courts, la comparaison ne peut pas se faire sur une gamme aussi étendue que celle de la morphologie de surface.

Sur la [figure 5.13](#) la comparaison à même grandissement entre environ 300 et 2500 h d'oxydation sous air montre sans ambiguïté la croissance des protubérances. Outre l'augmentation de l'épaisseur des protubérances qui passe de 500-550 nm à 800-1000 nm entre 300 et 2500 h d'oxydation, les pores suivent une évolution similaire en s'enfonçant de plus en plus profondément dans l'alliage et en continuant à suivre les joints de grains de l'alliage sous-jacent. En revanche, l'épaisseur de la couche à l'aplomb du cœur des grains de l'alliage ne semble pas beaucoup augmenter entre 300 et 2500 h d'oxydation : cette épaisseur varie respectivement entre 150-200 nm et 200-250 nm.

Cette évolution inégale entre les protubérances et le reste de la couche est l'indication d'un mécanisme différent prenant place sur les deux types de zone de la couche d'oxyde : joint de grains et cœur d'un grain. Une fois la couche d'oxyde formée, sa croissance ultérieure est ralentie par la diffusion des ions à travers la couche déjà existante. Il est alors possible de supposer que le différentiel entre les vitesses de croissance à l'aplomb des joints de grains et à l'aplomb des grains est dû à un réseau de court-circuit plus dense dans la première zone que dans la seconde.

La différence entre l'épaisseur des protubérances et celle de la couche à l'aplomb du cœur des grains d'alliage est également visible en comparant les différentes méthodes de caractérisation

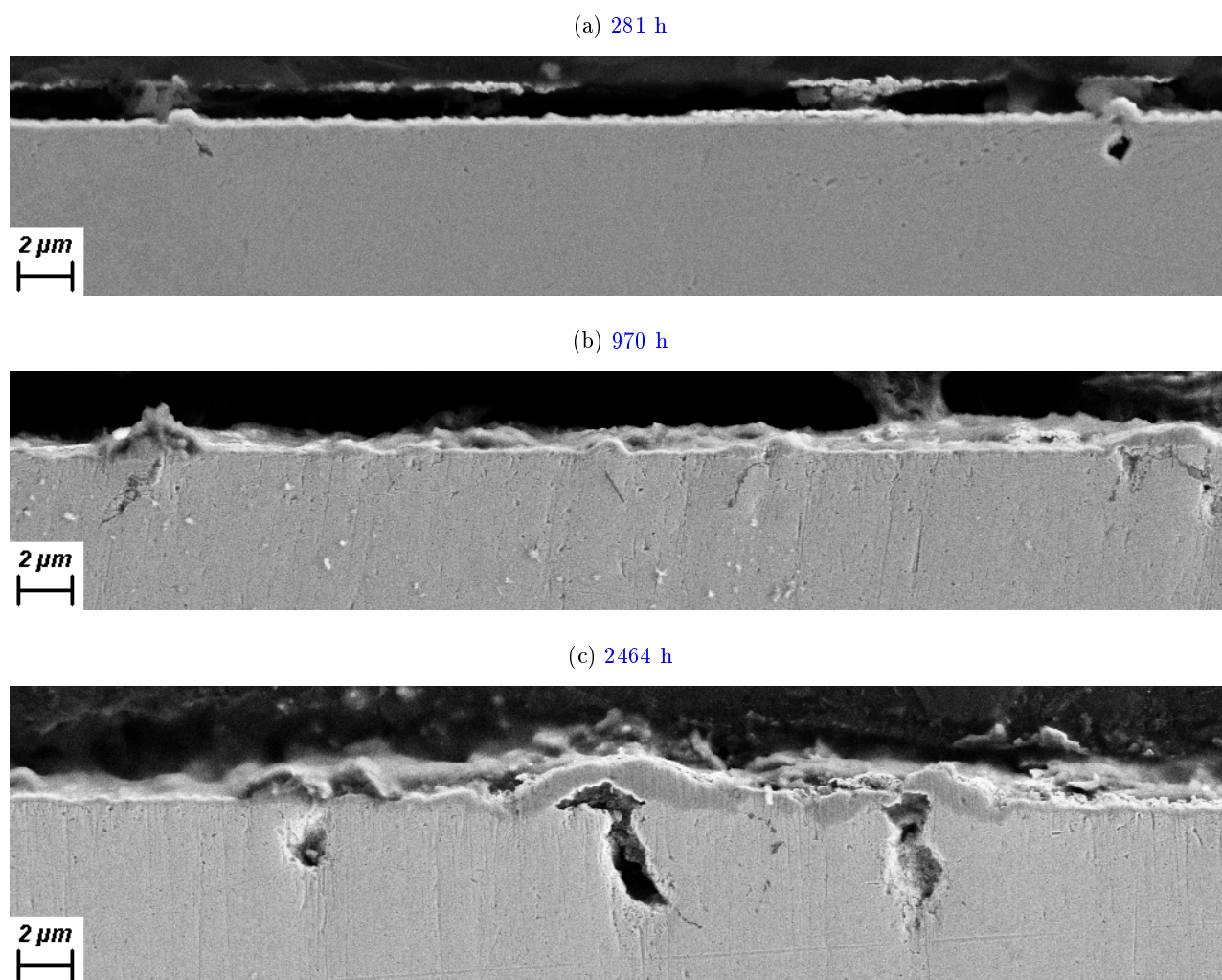


FIGURE 5.13 – Observations MEB-FEG en coupe de trois échantillons d'alliage 690 oxydés à 700 °C sous forte  $P(O_2)$  pour différentes durées au même grandissement  $\times 2500$ .

utilisées dans ces travaux. Le [tableau 5.1](#) rassemble plusieurs mesures d'épaisseur<sup>1</sup>. Les courbes de thermogravimétrie donnent des valeurs d'épaisseur globale sur l'ensemble de l'échantillon. La MEB en coupe permet la distinction dans les mesures d'épaisseur entre les protubérances et l'oxyde ayant crû à l'aplomb du cœur des grains. Les épaisseurs du [tableau 5.1](#) sont des mesures moyennes. Celles issues d'image MEB sont comptabilisées sur différentes mesures (entre cinq et dix points) à plusieurs endroits d'un même échantillon (au moins trois emplacements distincts); celles obtenues par ATG sont issues des courbes moyennes d'oxydation sous faible ou forte  $P(O_2)$  éventuellement extrapolées à l'aide d'une loi parabolique complète pour les temps plus longs. Il est alors remarquable que les "valeurs par MEB" encadrent les "valeurs par ATG". Les parties "fines" de la couche (à l'aplomb du cœur des grains) ont toujours une épaisseur inférieure aux estimations moyennes par ATG et les protubérances (oxydé à l'aplomb des joints de grains) sont plus épaisses que la couche dans son ensemble. Toutefois, l'écart constaté permet bien de voir que l'influence des protubérances n'est pas la plus marquée sur l'épaisseur totale de la couche d'oxyde puisque l'écart entre couche "fine" et couche globale est bien plus faible que l'écart entre protubérances et couche globale. La couche d'oxyde obtenue sur un alliage 690 poli miroir oxydé à 700 °C sous faible ou forte  $P(O_2)$  est donc bien une couche "fine" avec des protubérances localisées.

TABLE 5.1 – Mesures d'épaisseur, obtenues par différentes méthodes, de différentes zones de la couche d'oxyde obtenue sur des éprouvettes d'alliage 690 polies miroir puis oxydées sous forte ou faible  $P(O_2)$ .

$e_{JdG}^{MEB}$  : épaisseur mesurée par MEB à l'aplomb des joints de grains ;

$e_G^{MEB}$  : épaisseur mesurée par MEB à l'aplomb des grains ;

$\bar{x}^{ATG}$  : épaisseur moyenne mesurée par ATG, les valeurs en italiques sont obtenues avec l'extrapolation de la loi parabolique complète.

Conditions d'oxydation	$e_{JdG}^{MEB}$ (nm)	$e_G^{MEB}$ (nm)	$\bar{x}^{ATG}$ (nm)
Faible $P(O_2)$ – 192 h	430	150	210
Forte $P(O_2)$ – 281 h	420	210	<i>220</i>
Faible $P(O_2)$ – 301 h	- -	240	<i>230</i>

<sup>1</sup>La figure présentant les courbes de thermogravimétrie et les points de mesure MEB est disponible en annexe en page 206.

## Bilan

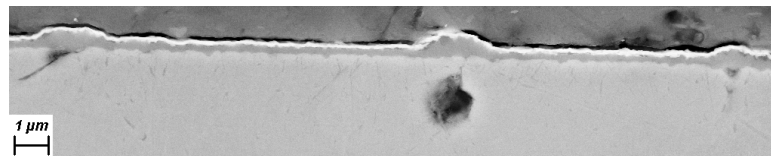
Au sein de la couche d'oxyde, les protubérances et les pores dans le substrat métallique ont une évolution corrélée : les premières s'épaississent et les seconds s'enfoncent dans le substrat au fur et à mesure de la durée d'oxydation. La partie "fine" de la couche d'oxyde augmente d'environ un quart entre 300 et 2500 h sous forte  $P(O_2)$  alors que l'épaisseur des protubérances a presque doublé pour le même intervalle de temps.

### 5.2.3 Effet de l'état de surface

#### Effet du laminage sur l'oxydation

La comparaison de vue en coupe sur des échantillons oxydés est donnée par la [figure 5.14](#). L'interface entre l'alliage et la couche d'oxyde est bien plus nette et plane dans le cas d'un échantillon n'ayant subi aucun laminage. De plus, pour une même portion d'échantillon observée, il est flagrant que la densité de protubérances est plus importante sur un échantillon laminé à 40% que sur un échantillon non-laminé. La [figure 5.14b](#) montre d'ailleurs que sous la protubérance centrale un pore est présent comme c'est le cas sous chacune des trois protubérances de la [figure 5.14a](#). Les autres irrégularités de la surface dans le cas d'un échantillon laminé à 40% ne sont pas marquées par un pore sous-jacent. Il est possible de penser qu'avec un laminage important les protubérances ne sont pas dues à la seule oxydation préférentielle le long des joints de grains du substrat ou alors que dans le cas d'un faible laminage (voire d'une absence de laminage) les joints de grains forment des sites préférentiels de nucléation des pores.

(a) non-laminée, 301 h



(b) laminage 40%, 288 h

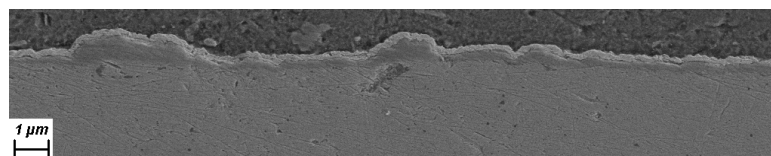


FIGURE 5.14 – Photographies MEB-FEG en coupe de deux éprouvettes d'alliage 690 oxydées sous faible  $P(O_2)$  environ 300 h au même grandissement  $\times 5000$ .

Afin de mettre en relation les protubérances de la couche d'oxyde, les porosités et la microstructure de l'alliage, une attaque chimique<sup>2</sup> de la coupe des échantillons oxydés est réalisée. La [figure 5.15](#) présente une attaque chimique de la coupe d'un échantillon écroui dont les joints de grains de l'alliage sont visibles. Cette figure met en évidence que les protubérances d'oxyde sont bien présentes à l'aplomb des joints de grains de l'alliage. La couche d'oxyde peut être vue sur les [figures 5.15a et 5.15b](#) même si elle a été endommagée par l'attaque révélatrice des joints de grains. Les pores semblent bien correspondre à des protubérances dans l'oxyde. En revanche sur l'ensemble de la [figure 5.15](#), seuls les plus gros pores sont localisés clairement sur un joint de grain de l'alliage (par exemple le pore central de la [figure 5.15a](#)). Les autres pores présents sur ces images sont plus petits mais ne semblent pas localisés à des endroits notables de la microstructure de l'alliage ; ils sont disséminés le long de l'interface alliage/oxyde.

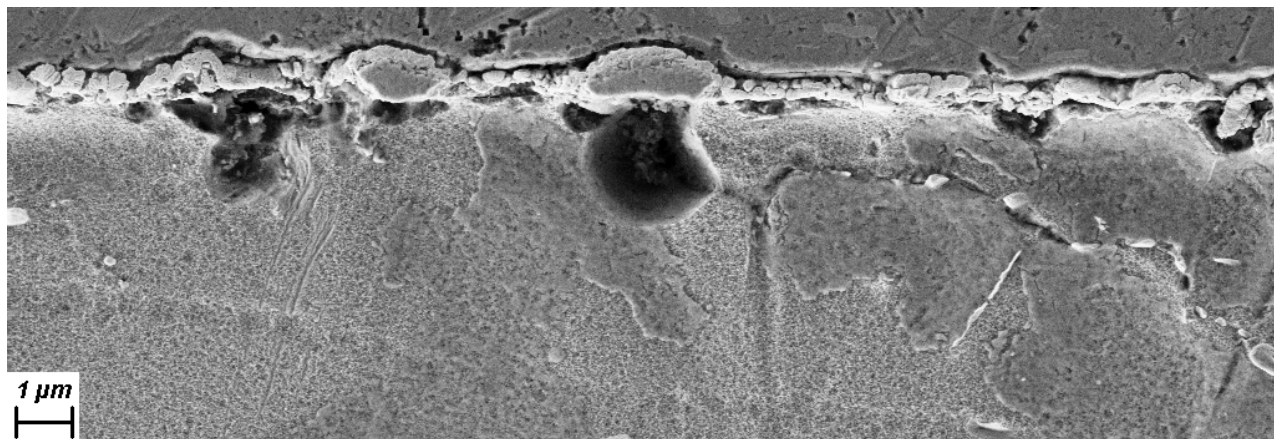
L'oxydation ayant lieu à une température élevée (700 °C) pendant environ 300 h, le traitement thermique servant à faire croître une couche d'oxyde joue également le rôle de recuit. La recristallisation induite par ce traitement fait diminuer la taille des grains de l'alliage. Il est alors possible de corréler la densification du réseau de protubérances observée en surface dans la partie précédente à cette nouvelle microstructure surfacique de l'alliage. En plus de la recristallisation, le laminage peut expliquer cette densification du réseau de protubérances d'oxyde en surface d'un échantillon laminé puis oxydé : un réseau de dislocations plus dense que dans le cas d'un échantillon non-laminé permet également une augmentation du nombre de protubérances d'oxyde.

Les différentes protubérances peuvent donc être classées en deux *catégories*. D'une part, les plus grosses protubérances se retrouvent à l'aplomb des joints de grains de l'alliage et sont couplées à de grosses porosités. En effet, les joints de grains sont bien connus pour être des courts-circuits de diffusion très efficaces. D'autre part, il est envisageable de supposer que les défauts induits par le laminage (principalement des dislocations) jouent un rôle similaire à celui des joints de grains de l'alliage dans la croissance de l'oxyde et dans la germination des pores. Ces zones peuvent être vues comme des canaux de dislocation c'est-à-dire des *sous-joints de grains*, ou encore des *joints de grains en formation*. Elles constituent donc de moins bon courts-circuits de diffusion que les joints de grains mais n'en sont pas moins des chemins de diffusion préférentiels. Elles présentent donc des caractéristiques communes telles que la présence à un même emplacement d'une protubérance couplée en profondeur à une porosité. Les dimensions de ces pores et protubérances sont inférieures à celles de la première *catégorie*

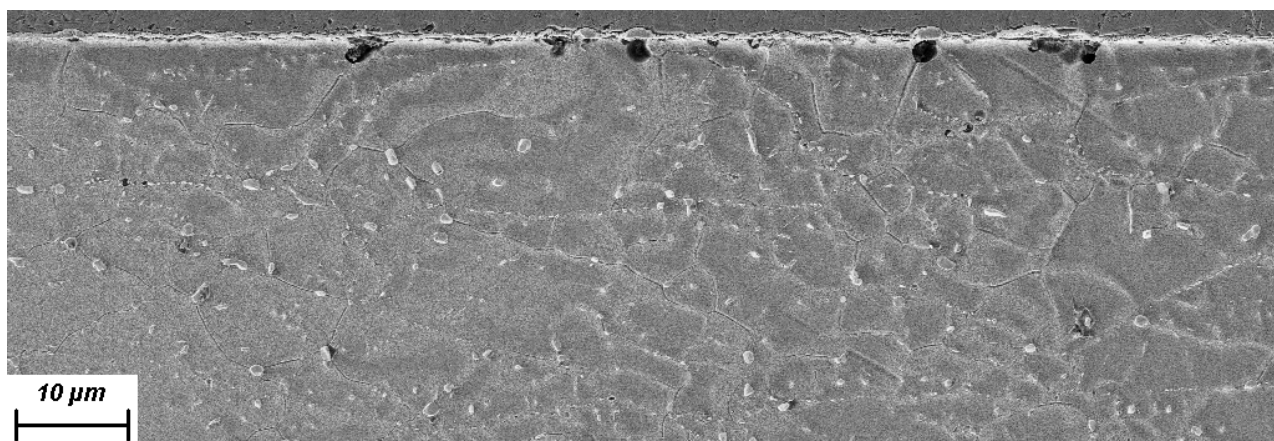
<sup>2</sup>Les attaques chimiques électrolytiques sont réalisées dans un bain d'acide oxalique (100 g/L) dans une cuve en acier inoxydable (et en utilisant un fil du même matériau pour les attaques sur coupe) sous une tension de 6 V pendant 5 secondes environ.



(a) Zone A, grandissement x 5000



(b) Zone A, grandissement x 1000



(c) Zone B, grandissement x 2500

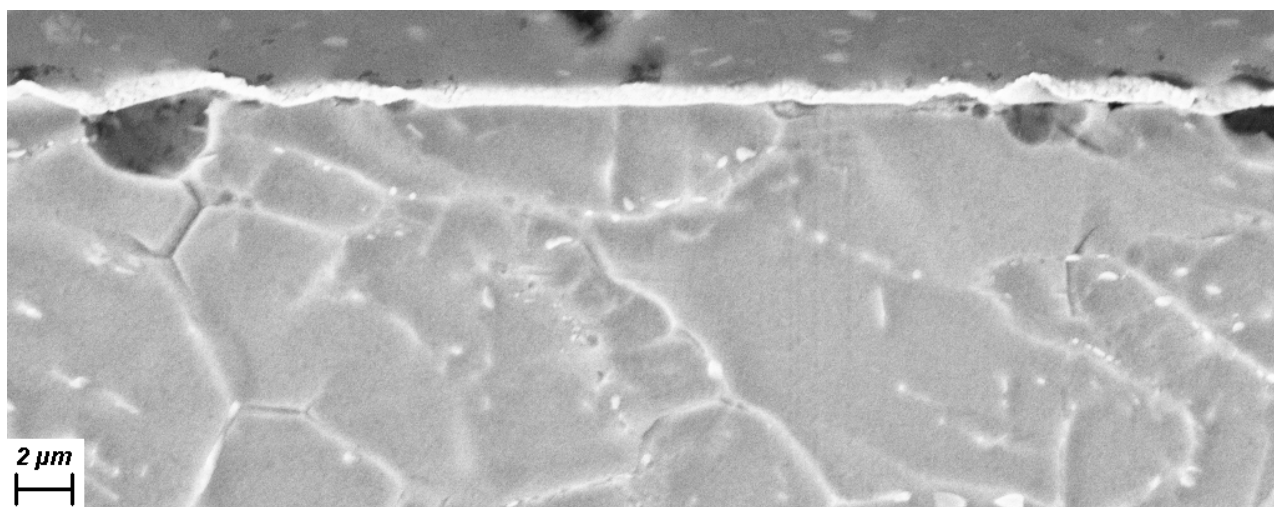


FIGURE 5.15 – Photographies MEB-FEG en coupe d'une éprouvette d'alliage 690 laminée à 40% de réduction de son épaisseur initiale et polie miroir puis oxydée 288 h sous faible  $P(\text{O}_2)$ . Vue en coupe attaquée électrolytiquement présentée à trois grandissements différents sur deux zones distinctes.

puisque le joint de grain du substrat constitue un court-circuit plus efficace qu'un sous-joint de grains résultant de l'action successive du laminage à 40% et du recuit. Dans la première *catégorie*, les protubérances sont importantes à l'aplomb des joints de grains de l'alliage avec de grandes porosités sous-jacentes et dans la seconde *catégorie*, les porosités et les protubérances sont de dimensions moindre sans corrélation directe avec les joints de grains du substrat.

#### Effet de la rugosité de surface sur l'oxydation

Comme cela a été expliqué plus haut pour l'observation de la morphologie de surface, les effets de l'écrouissage et de la rugosité étant difficilement dissociables, les échantillons traités dans cette partie sont des échantillons ayant subi un laminage de 40% puis un polissage avec un papier SiC de grade 1200 avant d'être oxydés à 700 °C<sup>3</sup>. L'observation en coupe d'un échantillon oxydé avec un état de surface initial rugueux est donné en [figure 5.16](#), l'aspect de la couche d'oxyde et du substrat métallique est très similaire à la [figure 5.14b](#). La couche d'oxyde observée peut sembler d'épaisseur plus régulière à première vue mais présente un caractère ondulatoire ; ce dernier peut être dû à la densification du réseau de protubérances mise en évidence par les observations de surface. La couche d'oxyde est bien visible et toujours continue, la présence de porosités sous les protubérances les plus marquées est assez discrète mais notable comme par exemple sur la [figure 5.16a](#).

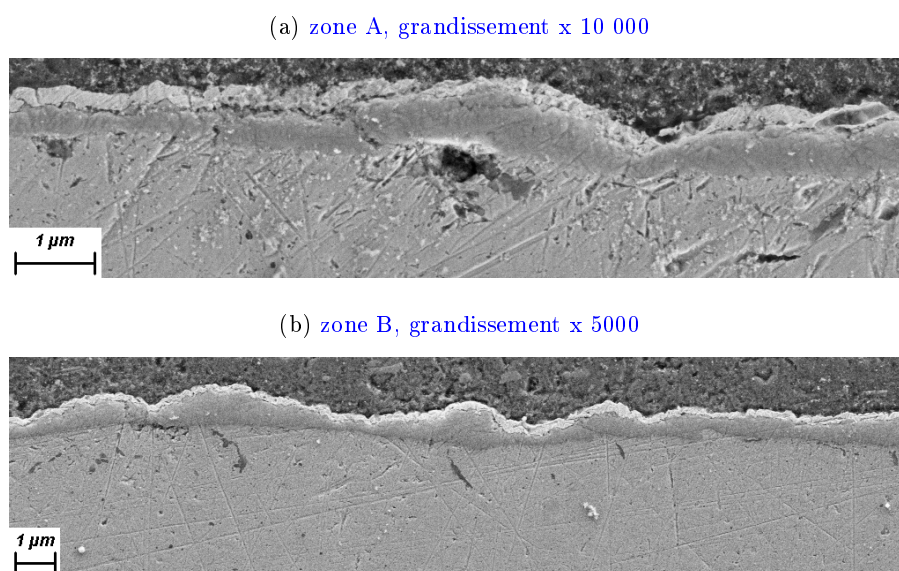


FIGURE 5.16 – Photographies MEB-FEG en coupe d'une éprouvette d'alliage 690 laminée à 40% de son épaisseur initiale puis polie au papier SiC 1200 et oxydée 283 h sous faible  $P(O_2)$  ayant subi une attaque électrolytique à deux grandissements différents sur deux zones distinctes.

<sup>3</sup>Le but de cette procédure est de considérer que l'écrouissage induit par un polissage au papier SiC de grade 1200 est négligeable devant celui déjà induit par le fort taux de laminage comme expliquée dans le chapitre 3 en page 38.



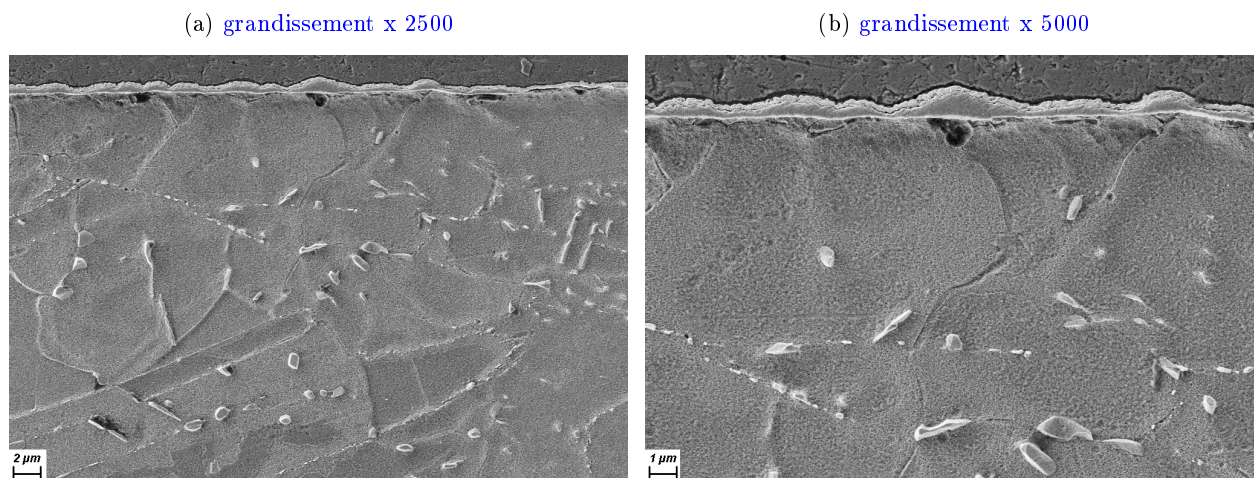


FIGURE 5.17 – Photographies MEB-FEG en coupe d'une éprouvette d'alliage 690 laminée à 40% de son épaisseur initiale puis polie au papier SiC 1200 et oxydée 283 h sous faible  $P(O_2)$  ayant subi une attaque électrolytique à deux grossissements différents sur une même zone.

L'interface alliage/oxyde est perturbée ce qui est en accord avec un polissage dont la granulométrie est d'environ  $14\text{ }\mu\text{m}$  à comparer aux quelques centaines de nanomètres atteints par la couche d'oxyde. Une attaque chimique dont le résultat est présenté en [figure 5.17](#) permet de mettre en rapport l'apparence de porosités sous les protubérances majeures avec la présence de joints de grains de l'alliage mais indique la présence de plus petits pores en dehors de cet arrangement comme c'est le cas pour des échantillons laminés à 40% avec un état de surface poli miroir présentés dans la paragraphe précédent.

Outre une légère perturbation de l'interface alliage/oxyde, les défauts de surface dus à la rugosité ne jouent par un rôle primordial sur l'oxydation sous faible  $P(O_2)$  de l'alliage 690 à  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Bilan**

La localisation des plus grosses protubérances et des plus gros pores est bien en relation avec les joints de grains de l'alliage. Lorsqu'un échantillon est soumis à un laminage important (40% de réduction d'épaisseur) des protubérances (et respectivement des pores) de moindres dimensions apparaissent ailleurs dans (respectivement sous) la couche d'oxyde ; une corrélation avec le réseau de dislocations dues au laminage dans le substrat est envisageable. La rugosité de surface d'un échantillon laminé à 40% ne semble pas avoir d'autre effet sur l'oxydation qu'une légère perturbation de la planéité de l'interface alliage/oxyde ; cette perturbation associée à l'effet du laminage qui tend à atténuer l'écart d'épaisseur d'oxyde entre le cœur des grains et les joints de grains de l'alliage donne ainsi un aspect globalement plus homogène à la couche d'oxyde qui croît sur un alliage 690 oxydé à 700 °C.

### 5.3 Conclusions morphologiques

L'étude de la morphologie de surface d'un alliage 690 oxydé à 700 °C est similaire pour les faible et forte  $P(O_2)$  : une couche d'oxyde continue, nanocristallisée tant en surface que dans son épaisseur. Une oxydation préférentielle à l'aplomb des joints de grains de l'alliage est visible par endroits dès une dizaine d'heure d'oxydation et concerne l'intégralité de la surface des échantillons dès environ 70 h d'exposition à un gaz de faible ou forte  $P(O_2)$ . Lorsque l'exposition des échantillons est plus longue, la couche surplombant le cœur des grains de l'alliage s'épaissit de façon lente alors que les protubérances présentes aux joints de grains croissent de façon plus marquée. Cette forte croissance est à relier à l'expansion de pores visibles en-deçà de l'interface alliage/oxyde sous les protubérances d'oxyde. Il est à noter que ces pores apparaissent principalement aux joints de grains du substrat métallique. La différence notable que l'utilisation d'une forte  $P(O_2)$  semble apporter par rapport à une oxydation réalisée sous faible  $P(O_2)$  est la présence en plus grande quantité de petites zones de type duplex observées uniquement en MET.

D'un point de vue morphologique, la génération d'une grande quantité de défauts par laminage crée un oxyde toujours microscritallisé et continu mais au sein duquel la différence entre

joints de grains du substrat et cœur des grains de l'alliage est moins marquée ; la présence de pores dans cette configuration est également légèrement différente de celle observée pour des échantillons non-laminés : les pores les plus volumineux sont bien localisés sous les plus importantes protubérances et au niveau des joints de grains mais des porosités de plus petite taille, elles aussi reliées à des protubérances en surface, sont distribuées tout au long de l'interface alliage/oxyde sans rapport avec la microstructure du substrat en alliage 690 mais probablement en lien avec les dislocations du substrat. Un échantillon rugueux avant oxydation voit une atténuation de la différence d'épaisseur et une uniformisation de la présence de pores dans le substrat entre ses joints de grains et le cœur de ses grains.

## 5.4 Composition élémentaire

La morphologie des échantillons étant désormais connue en surface et en coupe, cette partie est consacrée à l'étude de la composition de la couche. Dans un premier temps, des calculs thermodynamiques permettent de déterminer quels sont les oxydes susceptibles d'être formés en exposant de l'alliage 690 à un gaz de forte ou faible  $P(O_2)$  à 700 °C. Ensuite, différentes méthodes sont utilisées afin d'étudier l'effet de la  $P(O_2)$ , celui de la durée d'oxydation et celui de l'état de surface sur la composition de l'oxyde formé dans les conditions du présent travail.

### 5.4.1 Oxydes solides à base d'éléments majeurs et mineurs

En prenant en compte les éléments majeurs constitutifs de l'alliage 690 que sont le nickel, le chrome et le fer et en y ajoutant le manganèse, différentes réactions d'oxydation sont envisageables ; celles qui ont été considérées<sup>4</sup> sont listées en [tableau 5.2](#). Toutes ces réactions de formation des oxydes potentiels sont données en comptant une mole de dioxygène en réactif. La symbolique utilisée pour différencier espèces gazeuses et solides est une paire de crochets pour les gaz [gaz] et une paire de signes inférieur et supérieur pour les solides  $\langle \text{solide} \rangle$ .

Les équations du [tableau 5.2](#) peuvent être mises sous la forme générale de l'[équation \(5.1\)](#) :

$$2\frac{a}{c}\langle A \rangle + 2\frac{b}{c}\langle B \rangle + [O_2] \rightleftharpoons \frac{2}{c}\langle A_a B_b O_c \rangle \quad (5.1)$$

Ces équations servent de base aux calculs des enthalpies libres de formation des différents oxydes qui peuvent se former dans les conditions de cette étude. La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  est la somme pondérée des potentiels chimiques standard de chaque espèce pour l'équation

<sup>4</sup>Il est à noter que la chromite de manganèse  $MnCr_2O_4$  n'est pas considérée du point de vue thermodynamique puisque les données la concernant n'ont pas été trouvées.

TABLE 5.2 – Liste des réactions de formation des principaux oxydes susceptibles de se former sur un alliage 690 ; coefficients ajustés pour une mole de dioxygène consommée.

$2 \langle \text{Ni} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$2 \langle \text{NiO} \rangle$	Formation d'oxyde de nickel
$4/3 \langle \text{Cr} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$2/3 \langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$	Formation de chromine
$2 \langle \text{Cr} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$2 \langle \text{CrO} \rangle$	Formation d'oxyde de chrome (II)
$2 \langle \text{Fe} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$2 \langle \text{FeO} \rangle$	Formation d'oxyde ferreux
$3/2 \langle \text{Fe} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$1/2 \langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle$	Formation de magnétite
$4/3 \langle \text{Fe} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$2/3 \langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle$	Formation d'hématite
$2 \langle \text{Mn} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$2 \langle \text{MnO} \rangle$	Formation d'oxyde de manganèse
$4/3 \langle \text{Al} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$2/3 \langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$	Formation d'alumine
$1/2 \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Cr} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$1/2 \langle \text{NiCr}_2\text{O}_4 \rangle$	Formation de chromite de nickel
$1/2 \langle \text{Ni} \rangle + \langle \text{Fe} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$1/2 \langle \text{NiFe}_2\text{O}_4 \rangle$	Formation de ferrite de nickel
$1/2 \langle \text{Fe} \rangle + \langle \text{Cr} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$1/2 \langle \text{FeCr}_2\text{O}_4 \rangle$	Formation de chromite de fer
$1/2 \langle \text{Mn} \rangle + \langle \text{Fe} \rangle + [\text{O}_2]$	$\longleftrightarrow$	$1/2 \langle \text{MnFe}_2\text{O}_4 \rangle$	Formation de ferrite de manganèse

de formation d'un oxyde donné soit  $\Delta G = \sum^j n_j \mu_j$ . Les coefficients numériques ( $n_j$ ) présents pour chaque espèce sont définis comme positifs si l'espèce est un produit de la réaction et négatifs dans le cas des réactifs. Le potentiel chimique standard  $\mu_j$  d'une espèce  $j$  étant donné par  $\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j$ , il doit être calculé pour chaque espèce  $j$  à chaque température  $T$ . L'activité d'une espèce solide pure est prise égale à l'unité. Il est alors possible d'obtenir la variation d'enthalpie  $\Delta G$  avec l'équation (5.2) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1^{2/c}}{a_A^{2a} \cdot a_B^{2b} \cdot a_{O_2}} \left\{ \begin{array}{l} \Delta G : \text{ la variation d'enthalpie libre ;} \\ \Delta G^\circ : \text{ la variation d'enthalpie libre standard ;} \\ R : \text{ la constante des gaz parfaits (valeur : } 8,31451 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{) ;} \\ T : \text{ la température (en Kelvin) ;} \\ a, b \text{ et } c : \text{ les coefficients numériques utilisés dans l'équation (5.1) ;} \\ A \text{ et } B : \text{ les espèces chimiques utilisées dans l'équation (5.1) ;} \\ a_A, a_B \text{ et } a_{O_2} : \text{ les activités des espèces chimiques } A, B \text{ et } O_2. \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

L'alliage étudié est considéré comme une solution solide idéale ; l'activité de chacune des espèces chimiques est donc prise égale à la fraction molaire de l'espèce chimique étudiée. Dans le cas présent, les proportions des différents éléments en présence sont données par la composition de l'alliage métallique industriel *Inconel* 690<sup>®</sup> ; ces proportions étant fournies en pourcentage massique, il faut les convertir en fraction molaire afin d'utiliser l'équation (5.2).

Il est possible de dresser un diagramme des domaines de prédominance thermodynamique des oxydes susceptibles de se former lors d'une oxydation. Cette prédominance est établie

en considérant que la variation d'enthalpie de formation d'une espèce est nulle. En annulant l'équation (5.2) et en isolant le terme relatif à l'activité en dioxygène, l'équation (5.3) est obtenue pour la réaction de formation type donnée en équation (5.1). Ainsi, il est possible de déterminer l'évolution avec la température de l'activité en dioxygène minimale nécessaire à la formation de l'oxyde considéré.

$$a_{O_2} = \frac{\exp \frac{\Delta G^\circ}{RT}}{a_A^c a_B^c} \quad (5.3)$$

Le diagramme des domaines de prédominance thermodynamique des oxydes est représenté en figure 5.18; la partie droite de cette figure met l'accent sur l'intervalle d'intérêt de cette étude. Le calcul des équations des courbes s'effectue en trois étapes :

1. Les potentiels chimiques standard des différentes espèces disponibles dans la littérature [Knacke et al., 1991] sont listés en fonction de leur température, tous les 100 K.
2. La variation d'enthalpie libre est calculée pour chaque température.
3. L'équation (5.3) est appliquée et permet d'obtenir l'activité en dioxygène à chaque température.

La figure 5.18 met en évidence que dans les deux types d'atmosphères utilisées lors de ce travail, tous les oxydes considérés (à l'exception de CrO qui est gazeux dans les conditions de cette étude) sont susceptibles de se former lors de l'exposition de l'alliage 690 à 700 °C.

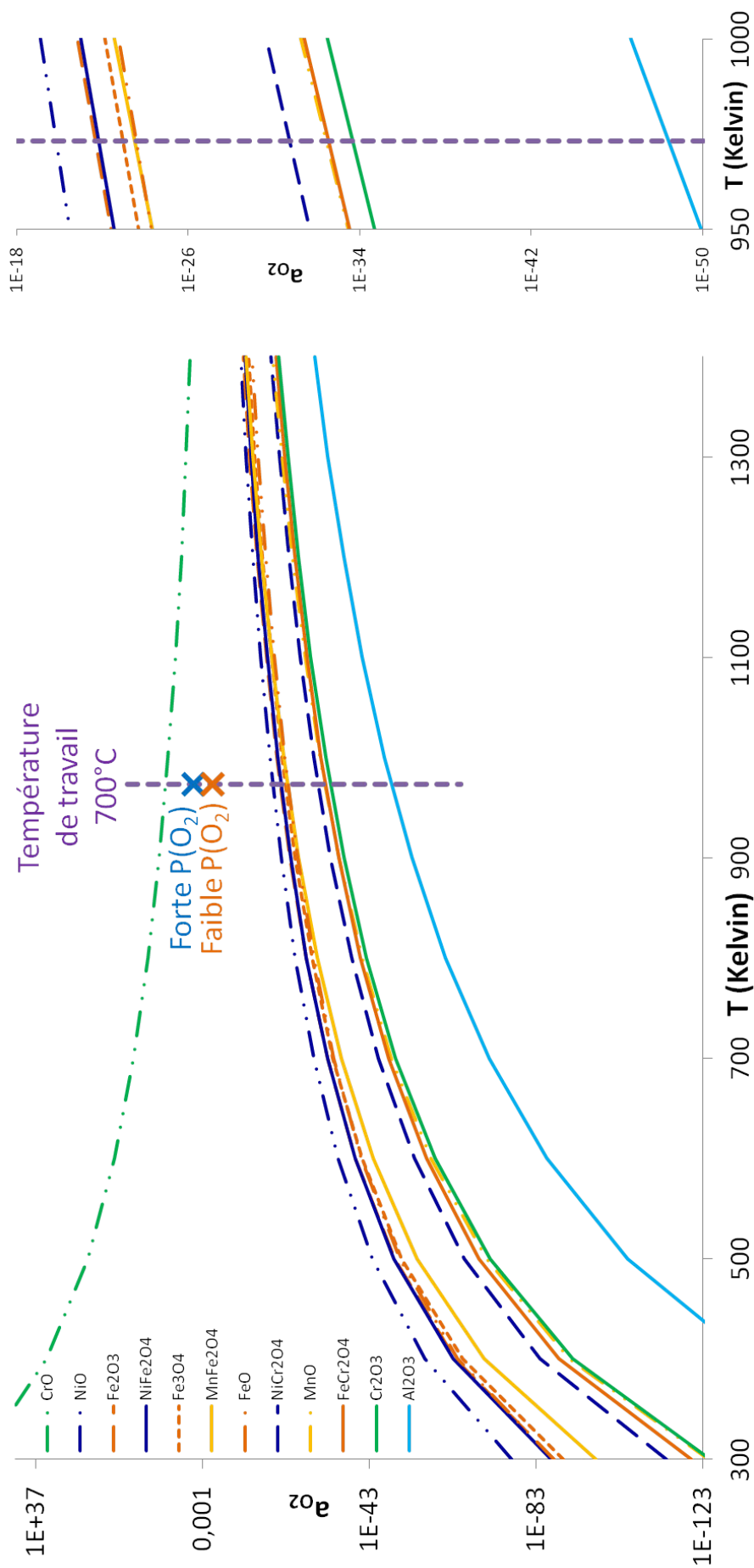


FIGURE 5.18 – Diagramme thermodynamique : prédominance thermodynamique des principaux oxydes susceptibles de se former dans les systèmes considérés en [tableau 5.2](#). La légende donne les espèces de haut en bas du diagramme à  $700^\circ C$ . La partie droite est un agrandissement de la zone d'étude représenté en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ).

### 5.4.2 Effet de la $P(O_2)$

Les études morphologiques précédentes ont permis d'établir que la couche d'oxyde obtenue sur un échantillon d'alliage 690 oxydé à 700 °C est une couche nanocristallisée qui présente des protubérances à l'aplomb des joints de grains de l'alliage. La composition d'une telle couche d'oxyde est présentée ici en trois points. La couche d'oxyde est étudiée dans son ensemble avant de distinguer la composition de la couche fine qui croît à l'aplomb du cœur des grains de l'alliage de la composition des protubérances qui croissent à l'aplomb des joints de grains de l'alliage.

Des méthodes de caractérisation spécifiquement utilisées ici pour déterminer la composition de la couche d'oxyde sont exploitées. Les résultats obtenus par XPS montrent de grandes similarités entre les échantillons oxydés sous faible et forte  $P(O_2)$ ; les pics étudiés dans les caractérisations XPS sont :  $Cr2p_{3/2}$ ,  $Mn2p_{1/2}$ <sup>5</sup>,  $Fe2p_{3/2}$  et  $Ni2p_{3/2}$ . Dans les dix premiers nanomètres d'épaisseur de la couche, profondeur moyenne analysée en XPS, les pics caractéristiques de la présence d'oxygène, de chrome et de manganèse sont identifiables sur la [figure 5.19](#). Associé au couple oxygène-chrome, le manganèse est présent en extrême surface de la couche d'oxyde.

Une différence majeure apparaît alors : pour les échantillons oxydés sous forte  $P(O_2)$  la surface de l'oxyde présente du nickel et du fer alors que ces deux éléments sont absents des analyses similaires effectuées sur les échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$  comme le montre la comparaison des profils détaillés de la [figure 5.20](#). Une estimation des pourcentages des différentes espèces métalliques oxydées présentes dans les échantillons analysés est fournie en [tableau 5.3](#)<sup>6</sup>. L'enrichissement en chrome est bien présent et un enrichissement en manganèse est visible sous faible ou sous forte  $P(O_2)$ . Cependant, le nickel et le fer ne sont présents en extrême surface de la couche d'oxyde que pour les couches obtenues sous forte  $P(O_2)$ .

TABLE 5.3 – Quantification réalisée par XPS exprimée en pourcentage atomique d'éléments oxydés calculés sur les niveaux de cœur  $Cr 2p_{3/2}$ ,  $Fe 2p_{3/2}$ ,  $Mn 2p_{1/2}$ ,  $Ni 2p_{3/2}$  et  $Ti 2p_{3/2}$ .

$P(O_2)$	durée d'oxydation (h)	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti
Forte	292	52	7	19	17	6
Faible	301	76	0	16	0	6

<sup>5</sup>Le niveau d'énergie  $2p_{3/2}$  de cet élément interférant avec un niveau d'énergie Auger du nickel, seule la composante  $2p_{1/2}$  du manganèse est considérée.

<sup>6</sup>Ces données sont calculées à l'aide du facteur de sensibilité de Scofield et le bruit de fond utilisé est de type Shirley.

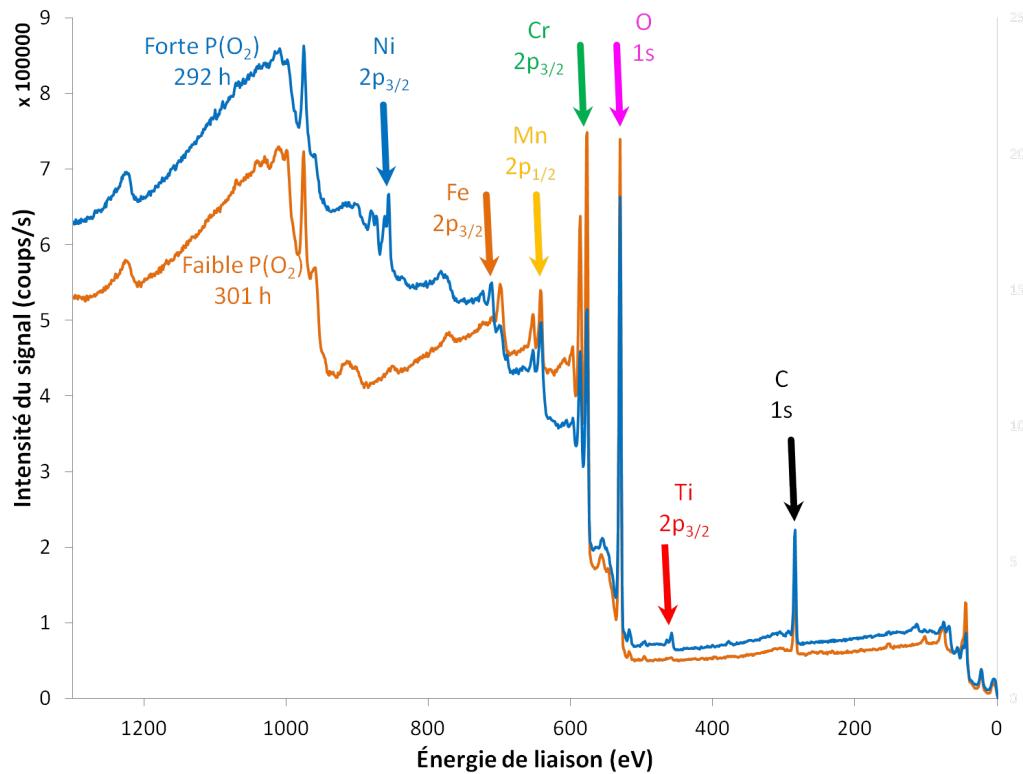
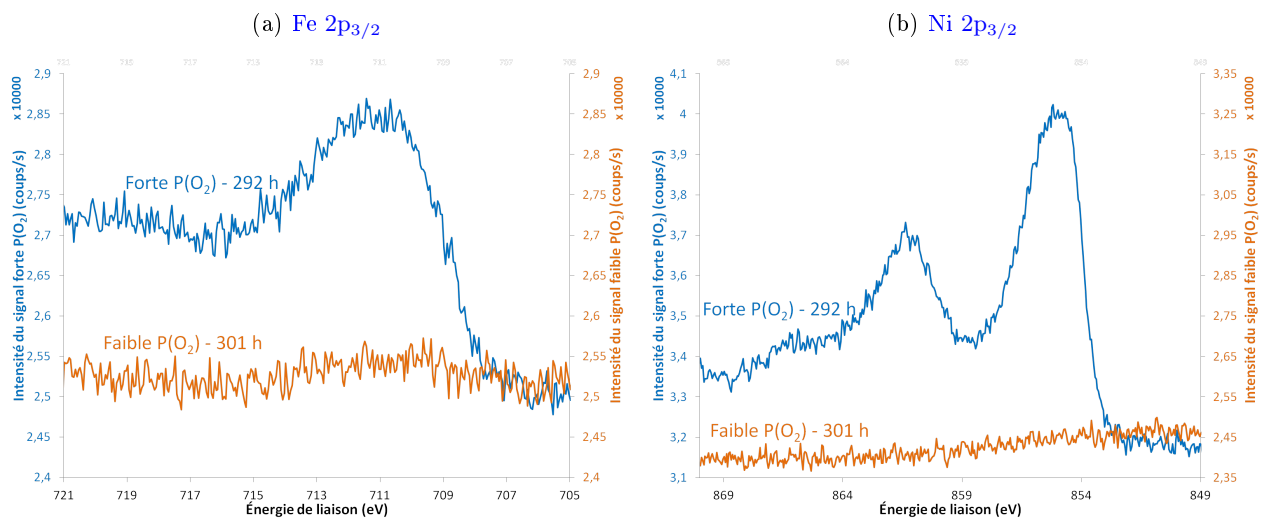


FIGURE 5.19 – Spectres généraux obtenus par XPS.

Courbe du haut (bleue) : échantillon oxydé 292 h sous forte  $P(O_2)$ .

Courbe du bas (orange) : échantillon oxydé 301 h sous faible  $P(O_2)$ .

Les flèches de couleur pointent les emplacements des pics caractéristiques des éléments présents [Biesinger et al., 2011; Marchetti-Sillans, 2007].

FIGURE 5.20 – Spectres obtenus par XPS des niveaux de cœur  $2p_{3/2}$  du fer (a) et du nickel (b).

Courbes du haut (bleue) : échantillon d'alliage 690 oxydé 292 h sous forte  $P(O_2)$ .

Courbes du bas (orange) : échantillon d'alliage 690 oxydé 301 h sous faible  $P(O_2)$ .

Les analyses par SDL viennent soutenir les résultats obtenus en XPS et donnent des précisions sur la composition de la couche plus en profondeur. Sur la [figure 5.21](#), plusieurs similarités sont mises en évidence quelle que soit la  $P(O_2)$  utilisée lors de l'oxydation :

- une surface oxydée sur 200-250 nm pour environ 300 h d'oxydation dans les deux cas,
- un oxyde riche en chrome dans toute son épaisseur,
- une présence de manganèse en extrême surface,
- à l'interface oxyde/alliage, la présence d'aluminium.

La [figure 5.21](#) présente également un enrichissement en titane juste avant l'interface alliage/oxyde, en avant du pic d'aluminium. Cet élément se retrouvant toujours positionné de la même façon par rapport à l'interface alliage/oxyde et dans des proportions proches voire inférieures au pourcent, il sera omis par la suite sur les spectres SDL par soucis de lisibilité. Les proportions de chrome et d'oxygène dans la couche d'oxyde correspondent globalement aux proportions de la chromine  $Cr_2O_3$  : 40 at.% de chrome et 60 at.% d'oxygène. Il est à noter que la différence majeure déjà soulevée grâce à l'XPS est confirmée ici : la présence de nickel et de fer vers la surface externe de l'oxyde obtenu sous forte  $P(O_2)$  visible sur la [figure 5.21](#). La teneur de ces deux éléments diminue en s'enfonçant dans la couche avant d'augmenter à nouveau et d'atteindre la valeur nominale de composition de l'alliage.

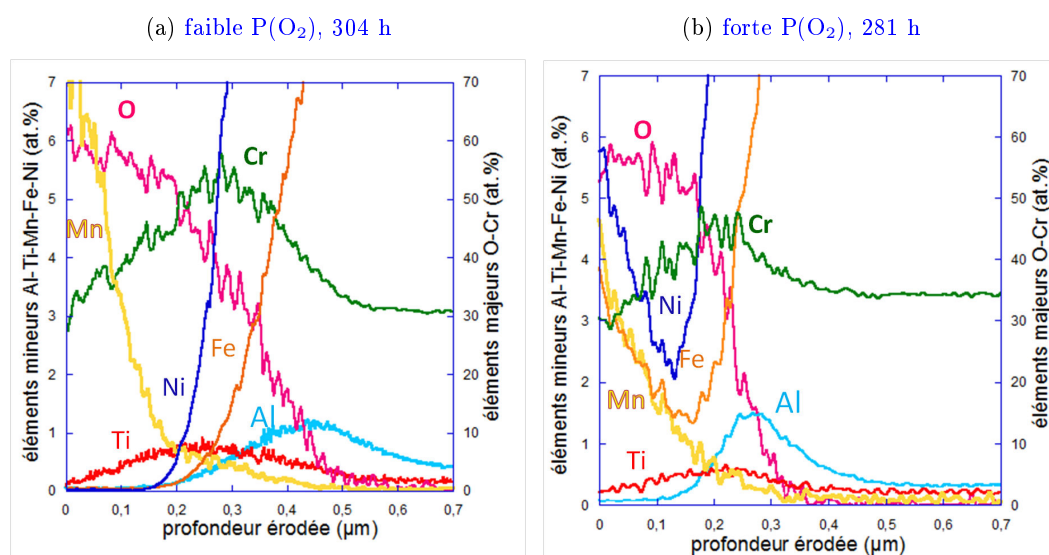


FIGURE 5.21 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour deux échantillons d'alliage 690 oxydé environ 300 h.  
Axe de droite : oxygène et chrome; axe de gauche : autres éléments (présents en moindre quantité dans l'oxyde).

La confirmation des résultats XPS par SDL souligne la différence de concentration de nickel



et de fer dans la partie externe de la couche d'oxyde dans le cas des échantillons exposés sous forte  $P(O_2)$  par rapport aux teneurs très faibles en nickel et en fer de la couche d'oxyde obtenue lors d'une oxydation sous faible  $P(O_2)$ . En revanche, il est difficile de conclure à partir des profils de décroissance et de croissance de ces signaux quant à une signification réelle des teneurs en fer et nickel au sein de la couche. Le moyennage des valeurs est très important sur des échantillons qui présentent des irrégularités de surface aux joints de grains. Il est donc délicat de déterminer des interfaces éventuelles entre des couches d'oxyde de différentes compositions avec ces seules méthodes. Cette même restriction s'applique également pour la présence de manganèse dans la partie externe de la couche d'oxyde pour les échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$ .

Le MET permet également des analyses très fines de la composition de la couche d'oxyde. Il est alors possible de déterminer la nature des éléments constitutifs de la couche d'oxyde dans des petits volumes de matière. Les observations MET de la [figure 5.22](#) mettent, une fois de plus, en évidence une couche d'oxyde riche en chrome. La [figure 5.22a](#) présente les mêmes caractéristiques que la [figure 5.21a](#) obtenue par SDL. En revanche, cette configuration est plutôt rare sur l'ensemble de la lame observée par MET. En effet, c'est le plus souvent une couche d'oxyde composée exclusivement de chrome et d'oxygène, comme sur la [figure 5.22b](#), qui est observée pour un échantillon ayant subi une oxydation sous forte  $P(O_2)$ . La présence de nickel et de fer dans une couche d'oxyde obtenue sous forte  $P(O_2)$  est donc bien avérée mais de façon discontinue, sous forme de cristallites éparses. La répartition sporadique au sein de la couche d'oxyde d'éléments autres que le chrome est également vérifiée pour le manganèse dans le cas des oxydations sous faible  $P(O_2)$ . Cependant, de par la proximité des pics caractéristiques de la présence de chrome, du manganèse et du fer en EDX, les résultats SDL indiquant que le manganèse se situe dans la partie externe de la couche d'oxyde n'ont pas pu être vérifiés aussi finement que la présence discontinue de fer et de nickel dans le cas d'une oxydation sous forte  $P(O_2)$ .

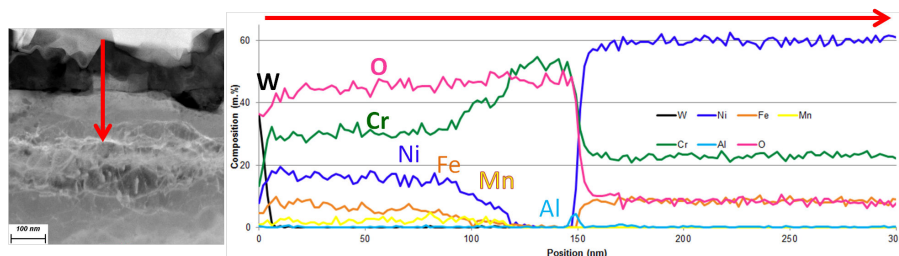
L'aluminium est présent dans les pores sous les protubérances d'oxyde (comme cela est présenté en [figure 5.10c](#) en page 94) mais également à l'interface alliage/oxyde. En effet, un pic d'aluminium est systématiquement présent sur les analyses SDL des couches oxydées indépendamment de l'atmosphère d'oxydation comme sur la [figure 5.21](#) (et cette observation est également indépendante de la durée d'oxydation). Toutefois, les analyses SDL sont effectuées sur une aire importante et donc représentatives d'une information globale. La MET permet de dire que cette présence d'aluminium à l'interface alliage/oxyde est bien avérée mais discontinue. La [figure 5.22a](#) montre en effet un enrichissement en aluminium entre la couche d'oxyde et le substrat alors que sur la [figure 5.22b](#) l'interface est tout aussi nette que précédemment mais

aucun enrichissement en aluminium n'y est discernable.

Un exemple d'analyse EDS par microscopie électronique, présenté en [figure 5.23](#), montre que l'oxyde, au niveau des protubérances à l'aplomb des joints de grains de l'alliage sous-jacent, est particulièrement enrichi en chrome. Ce constat est fait pour une oxydation sous faible ou forte  $P(O_2)$ .

De plus, les pointés EDS en surface (réalisés par MEB) permettent d'établir que l'épaisseur des protubérances est proche de la profondeur d'analyse de l'appareil — soit environ  $1\ \mu\text{m}$  — puisqu'il est possible de ne pas détecter le nickel, pourtant présent à 60 m.% dans le substrat à travers la couche d'oxyde. Ceci peut être constaté sur la [figure 5.24](#) mais aussi lors de cartographies des zones de protubérances comme le montre l'exemple de la [figure 5.25](#) obtenu sous faible  $P(O_2)$ . Dans le premier cas, c'est le signal du nickel qui atteint la valeur zéro dans le profil de la [figure 5.24](#) au passage de la protubérance ; dans le second cas, c'est l'absence de signal de l'élément nickel (pourtant visible par ailleurs par *transparence* dans le reste de l'image puisqu'il est situé sous la couche, dans la masse analysée par l'EDS) qui semble dessiner en négatif les joints de grains de l'alliage sous-jacent. Cette épaisseur d'environ  $1\ \mu\text{m}$  confirme l'ordre de grandeur des observations faites en coupe dans la partie précédente.

(a) zone présentant un oxyde riche en chrome, nickel, fer et manganèse



(b) zone présentant un oxyde riche uniquement en chrome

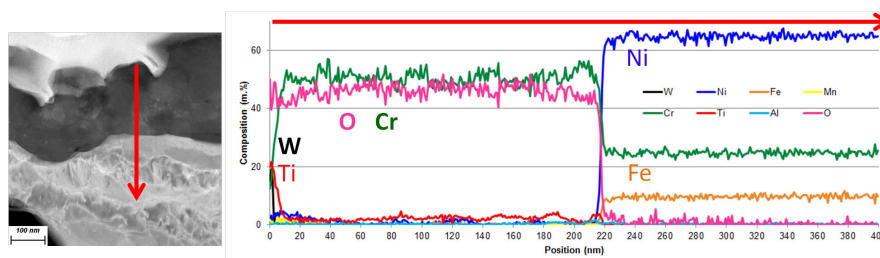


FIGURE 5.22 – Profils de composition MET-EDX de deux zones d'un même échantillon d'alliage 690 oxydé 301 h sous forte  $P(O_2)$ .

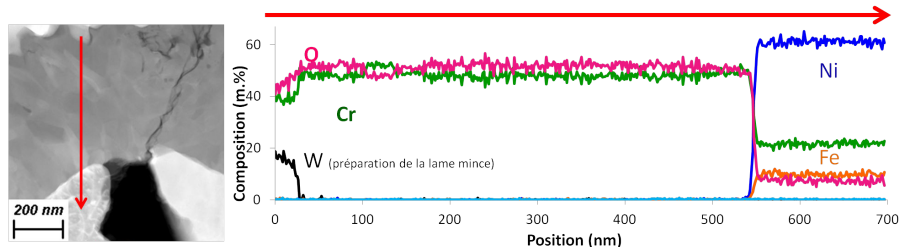


FIGURE 5.23 – Profil de composition MET-EDX de la protubérance d'oxyde au dessus du joint de grain du substrat d'un échantillon d'alliage 690 oxydé 329 h sous faible  $P(O_2)$ . Zone haute de la figure 5.10a.

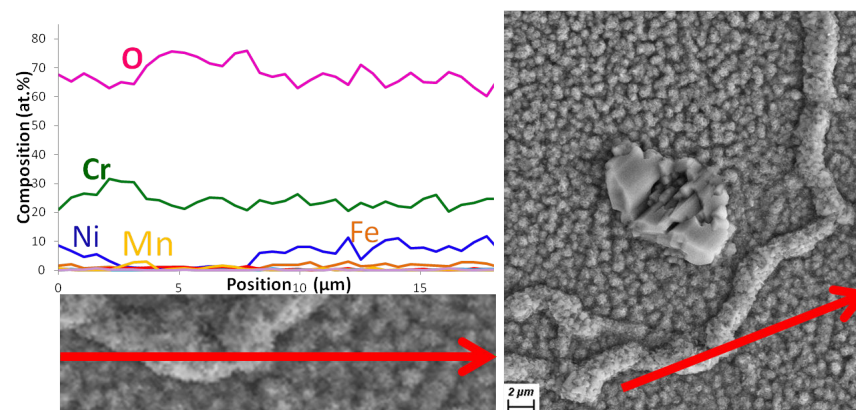


FIGURE 5.24 – Alliage 690, poli miroir, oxydé 329 h sous faible  $P(O_2)$  ; profil EDS (15 kV et 6,0 mm) de concentration en pourcentages atomiques, traversant une protubérance. Mise en évidence de l'enrichissement en chrome de l'oxyde au niveau des protubérances.

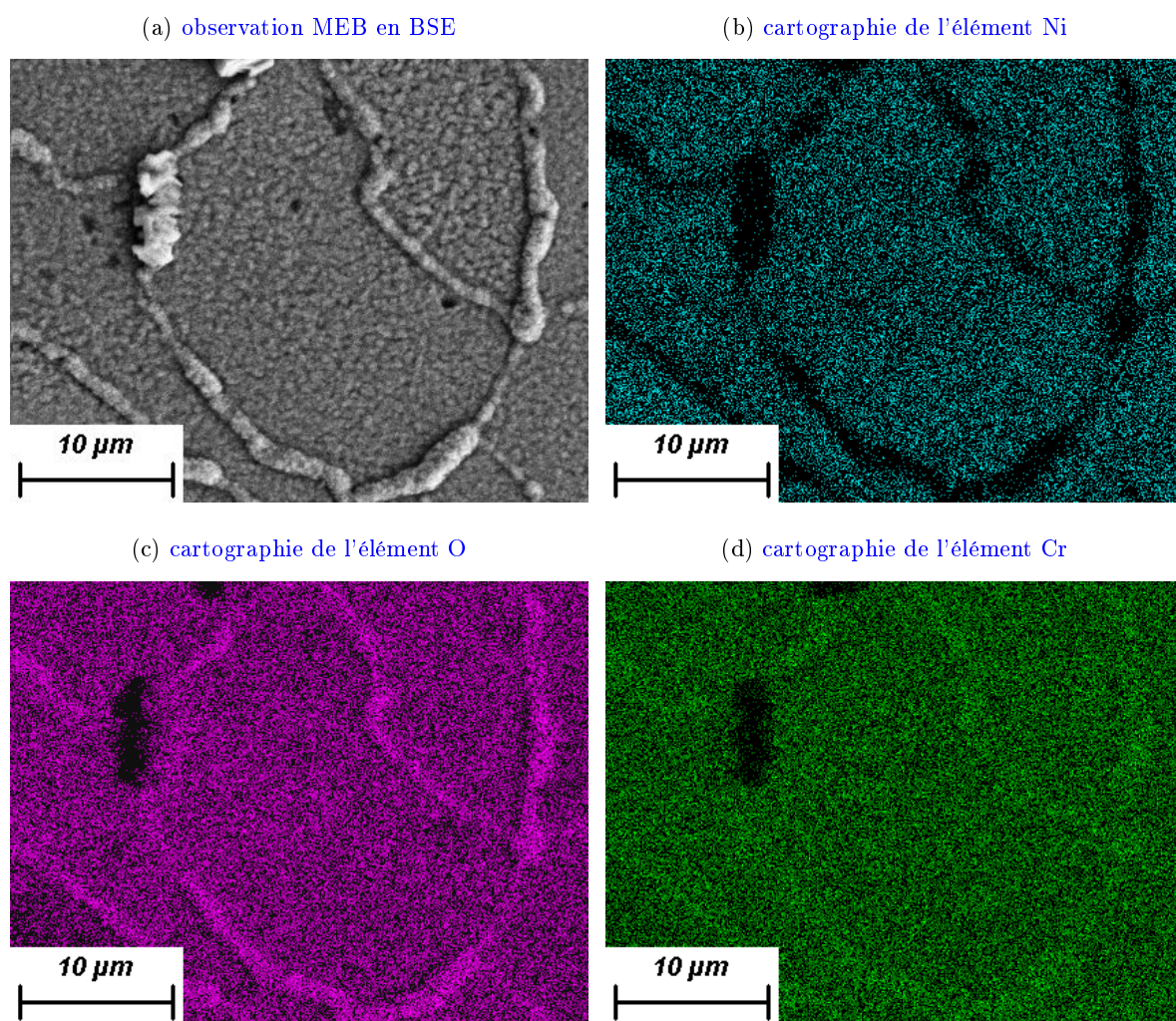


FIGURE 5.25 – Cartographie de surface d'un échantillon d'alliage 690 oxydé 220 h sous faible  $P(O_2)$ , faite à l'aide d'un MEB-FEG équipé d'un EDS, mode d'imagerie BSE : électrons rétrodiffusés (*Back-Scattered Electrons*) 15 kV et  $w_d = 6,1$  mm.

## Bilan

Quelle que soit l'atmosphère d'oxydation (faible ou forte  $P(O_2)$ ) les échantillons présentent une couche d'oxyde riche en chrome, particulièrement aux niveaux des protubérances, avec une teneur accrue en manganèse dans la partie extérieure de la couche. Un oxyde riche en aluminium est présent de façon ponctuelle à l'interface oxyde/alliage. En revanche, lors de l'oxydation sous forte  $P(O_2)$  du fer et du nickel apparaissent dans la partie externe de la couche alors qu'ils sont absents de la couche d'oxyde obtenue sous faible  $P(O_2)$ . Cette présence de Fe et Ni dans la couche est discontinue et sous forme de petits cristaux.

### 5.4.3 Effet de la durée d'oxydation

Les différences entre forte et faible  $P(O_2)$  étant désormais bien marquées pour une durée d'oxydation d'environ 300 h par la présence ou l'absence de fer et de nickel en extrême surface, c'est l'effet de la durée d'oxydation sur la composition de la couche d'oxyde qui est étudié dans cette partie. Les fortes  $P(O_2)$  sont traitées séparément des faibles  $P(O_2)$ .

La [figure 5.26](#) présente quatre profils obtenus par SDL sur quatre échantillons différents avec des durées d'exposition croissantes sous faible  $P(O_2)$ . Aux tout premiers instants de l'oxydation, comme sur la [figure 5.26a](#), la couche d'oxyde est riche en chrome et présente du manganèse dans sa partie extérieure mais également une quantité de fer similaire à celle de manganèse alors que le nickel est absent de la couche. Après seulement une cinquantaine d'heures cette teneur en fer est presque réduite à zéro ([figure 5.26b](#)). Il semble donc que le fer participe à l'édification de la couche d'oxyde aux premiers instants. Le fer de l'alliage n'est pourtant plus oxydé ensuite. La quantité de fer présente initialement dans la couche d'oxyde *semble se diluer* à mesure que cette couche d'oxyde s'épaissit, jusqu'à n'être plus détectable par SDL.

Par la suite, et jusqu'à 300 h d'exposition, la composition évoquée précédemment est maintenue : pour les échantillons exposés à de faible  $P(O_2)$ , la couche d'oxyde est riche en chrome et présente une teneur en manganèse de quelques pourcents avec une absence de fer et de nickel dans la partie externe de la couche d'oxyde ; l'interface oxyde/alliage est marquée par une faible teneur en aluminium oxydé (présent de façon discontinue, comme l'a montré le MET en [figures 5.10, 5.23 et 5.22](#) respectivement en pages 94, 116 et 116).

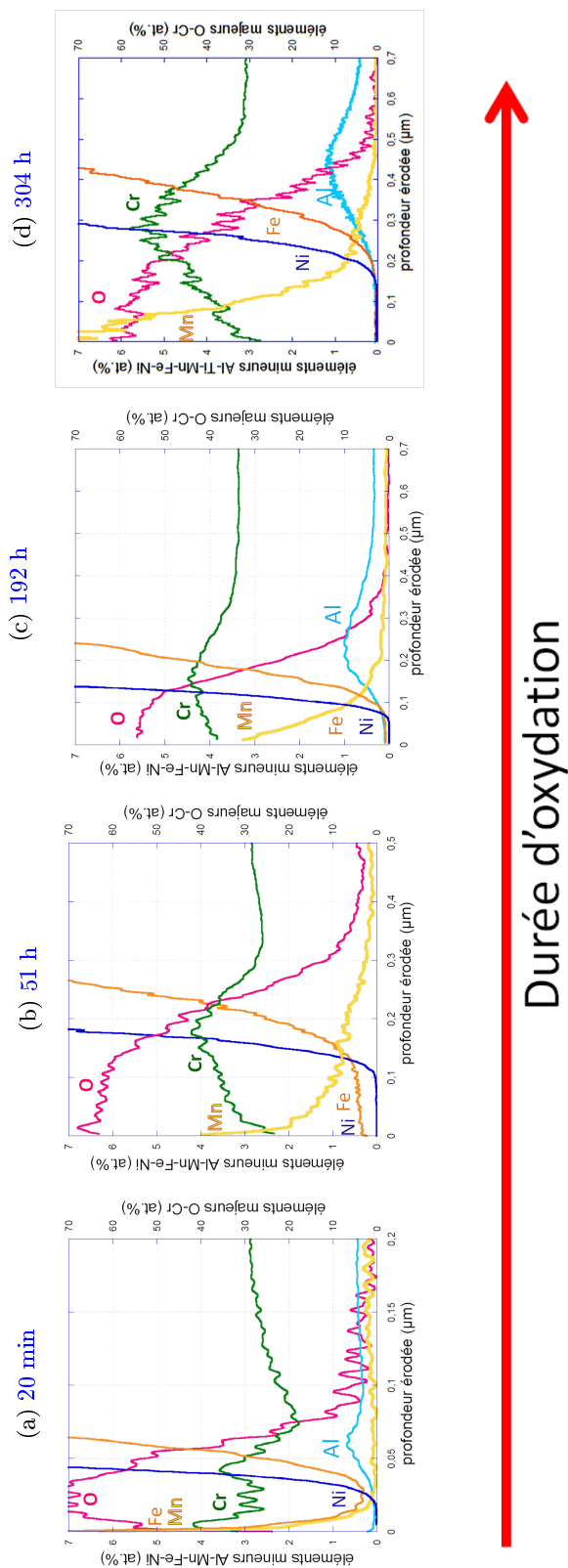


FIGURE 5.26 – Profils élémentaires obtenus par SDL pour quatre échantillons d'alliage 690 oxydés sous faible  $P(O_2)$  pour différentes durées d'exposition. Axe de droite : oxygène et chrome ; axe de gauche : autres éléments (présents en moindre quantité).



La [figure 5.27](#) montre six profils de concentration obtenus en SDL pour des échantillons dont seule la durée d'exposition à une forte  $P(O_2)$  varie. Sur le premier profil ([figure 5.27a](#)), après une exposition brève (environ 20 minutes), la partie externe de la couche d'oxyde présente une forte concentration en fer et nickel (quelque deux ou trois fois la teneur observée pour 300 h d'oxydation sous forte  $P(O_2)$ ) couplée à une faible teneur en chrome. Après une dizaine d'heures ([figure 5.27b](#)), les teneurs en fer et en nickel ont diminué ; cette diminution est plus marquée pour le nickel dont les teneurs passent de 18 à 4 at.% entre 20 min et 10 h d'oxydation contre une variation de 10 à 7 at.% pour le fer sur le même écart de temps d'exposition. Le manganèse est maintenant présent dans la partie externe de la couche d'oxyde à raison de quelques 4 at.%. Les deux profils suivants —([c](#))-281 h et ([d](#))-970 h de la [figure 5.27](#)— sont très similaires et présentent la composition désormais habituelle d'une couche d'oxyde ayant cru sous forte  $P(O_2)$  : une couche d'oxyde globalement riche en chrome dont la composition se rapproche de la stœchiométrie de la chromine  $Cr_2O_3$  enrichie dans sa partie externe en manganèse, fer et nickel. Les proportions de ces trois derniers éléments sont très proches de celles observées pour 10 h d'oxydation avec une diminution de la teneur en fer à 4 at.%. Toutefois, cette observation ne se poursuit pas pour une exposition à forte  $P(O_2)$  plus longue. Sur les deux profils qui suivent —([e](#))-1824 h et ([f](#))-2464 h de la [figure 5.27](#)— il semble que les teneurs en fer et nickel dans la partie externe de la couche décroissent à partir d'une certaine durée d'exposition de l'alliage 690. En effet, il semble que jusqu'à environ 1000 h d'oxydation, la composition de la couche soit la même et que seule l'épaisseur d'oxyde formée varie avec la durée. Un changement a donc lieu entre 1000 et 1800 h. La teneur en fer et en nickel de la partie externe de la couche pour un échantillon oxydé 1824 h est devenue très faible, se rapprochant alors de la composition d'un échantillon qui aurait été exposé à une faible  $P(O_2)$  (bien que de faibles proportions de fer et de nickel (<1 at.%) soient encore présentes). Il est également notable que l'épaisseur des couches d'oxyde n'évolue presque plus : elle passe de 360 nm à 440 nm entre 970 et 2464 h d'oxydation.

Le fer et le nickel sont présents dans la couche d'oxyde dès les premiers instants de l'oxydation. Cependant, ils semblent ne participer que très peu à l'édification de la couche d'oxyde par la suite. En effet, au fur et à mesure que la couche d'oxyde s'épaissit, la teneur en fer et nickel en son sein diminue. Le fer et le nickel peuvent alors être considérés comme quantitativement dissous par rapport au reste de la couche d'oxyde qui continue de croître avec des éléments chrome et manganèse principalement.

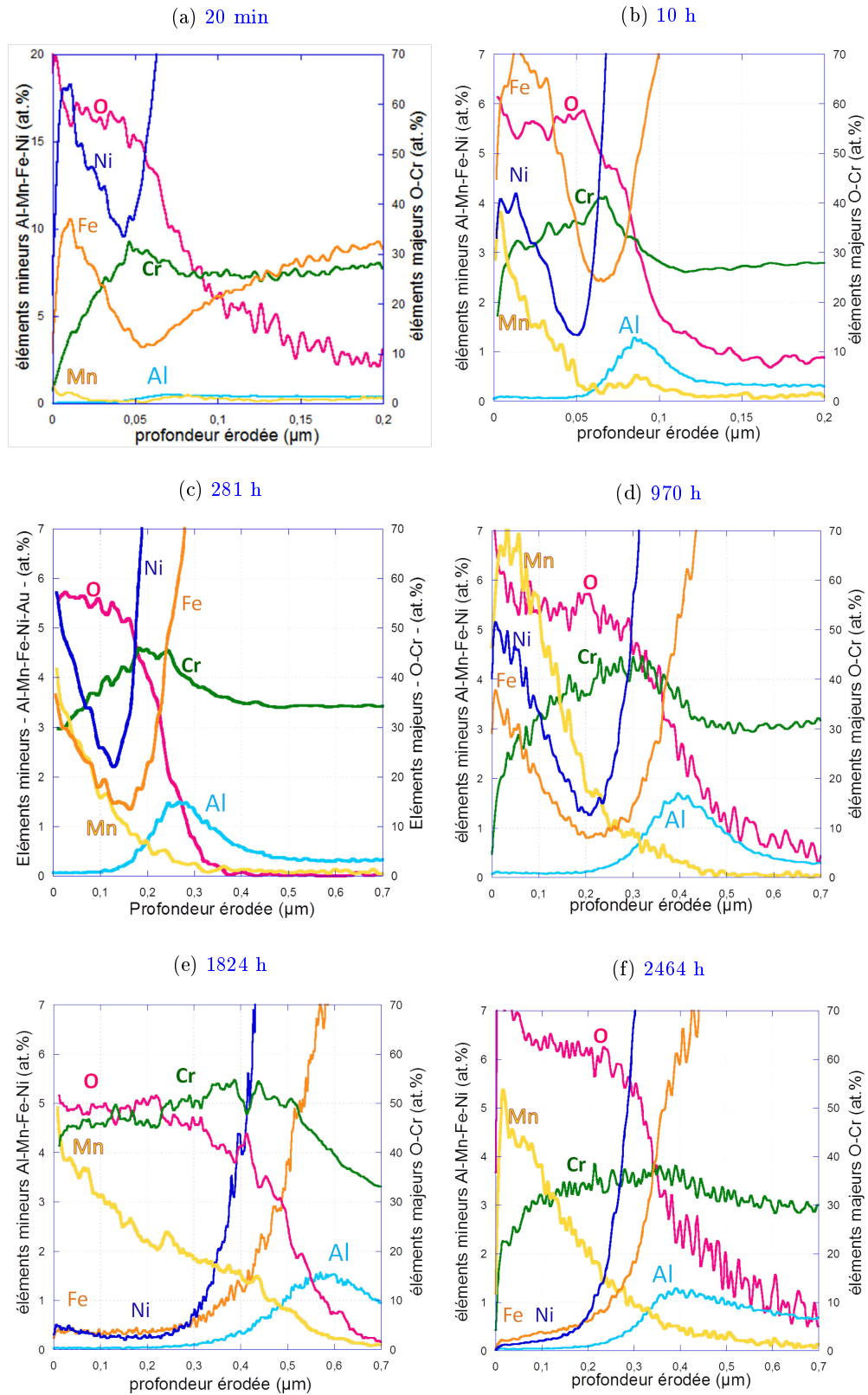


FIGURE 5.27 – Profils de composition élémentaire en profondeur obtenus par SDL pour six échantillons d'alliage 690 oxydés sous forte  $P(O_2)$  pour différentes durées d'exposition.  
Axe de droite : oxygène et chrome; axe de gauche : autres éléments (présents en moindre quantité).



## Bilan

Lorsqu'un échantillon d'alliage 690 est exposé à une faible  $P(O_2)$  entre une vingtaine de minutes et 300 h, la couche d'oxyde obtenue est pratiquement la même : riche en chrome sur toute son épaisseur, elle présente du manganèse dans sa partie externe. La limite entre la couche d'oxyde et le substrat est marquée par la présence d'aluminium oxydé. Une quantité de quelques pourcents en fer est notable à la toute fin du transitoire en température (20 min d'exposition à la faible  $P(O_2)$ ) mais n'est plus mesurable après 50 h d'oxydation, vraisemblablement suite à un phénomène de dilution.

Lors d'une exposition à forte  $P(O_2)$ , la couche d'oxyde obtenue sur un alliage 690 oxydé à 700 °C est riche en chrome et le manganèse se situe dans la partie externe de la couche comme sous faible  $P(O_2)$ . Cependant, la présence de fer et de nickel dans la partie externe de la couche d'oxyde est marquée quelle que soit la durée d'exposition. Sur les respectivement 10 et 18 at.% présents dans la partie externe de la couche après 20 min d'exposition sous forte  $P(O_2)$ , seuls 3 à 7 at.% de ces éléments sont encore présents dans l'oxyde au-delà de 10 h d'oxydation. Ceci semble être la conséquence conjointe d'une dilution et d'une réduction de la cinétique d'oxydation de ces éléments. Le manganèse présent est en quantité comparable au fer et au nickel.

#### 5.4.4 Effet de l'état de surface

Dans un premier temps, il est possible de faire un lien avec la morphologie et la composition de la couche des échantillons ayant subi un laminage avant leur oxydation. En effet, même si les protubérances ne sont pas systématiquement reliées aux joints de grains de l'alliage sous-jacent, elles sont très enrichies en chrome et assez épaisses pour ne pas laisser la poire d'interaction d'un MEB équipé d'un EDS analyser le substrat comme le montre la [figure 5.28](#). Ces observations sont aussi valides pour les échantillons oxydés sous forte  $P(O_2)$ .

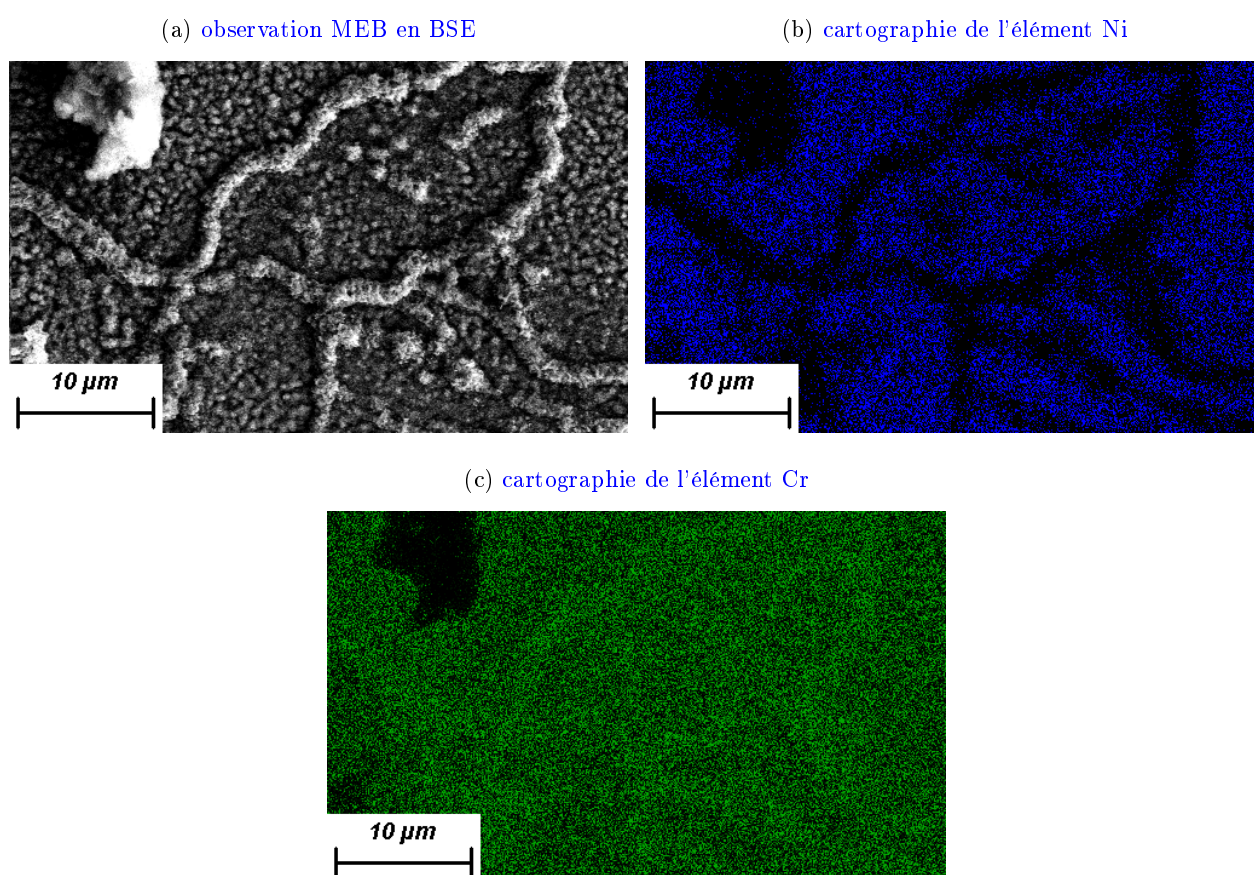


FIGURE 5.28 – Cartographie de surface d'un alliage 690, laminé à un taux de réduction de 20% puis poli miroir et oxydé 280 h sous faible  $P(O_2)$ , faite à l'aide d'un MEB-FEG équipé d'un EDS, mode d'imagerie BSE : électrons rétrodiffusés (*Back-Scattered Electrons*) 15 kV et  $w_d = 6,1$  mm.

La composition de l'oxyde obtenu sur des échantillons laminés ou non est visible en [figures 5.29 et 5.30](#). Dans le cas de la faible  $P(O_2)$  ([figure 5.29](#)) comme de la forte  $P(O_2)$  ([figure 5.29](#)), le laminage ne semble pas induire de modification importante de la composition de l'oxyde. Il est également notable que les épaisseurs d'oxyde sont supérieures, pour des échantillons laminés à 20 ou 40%, à celles obtenues dans des conditions similaires sur des échantillons non-laminés et non-rugueux, confirmant ainsi les observations faites sur les courbes d'analyse thermogra-

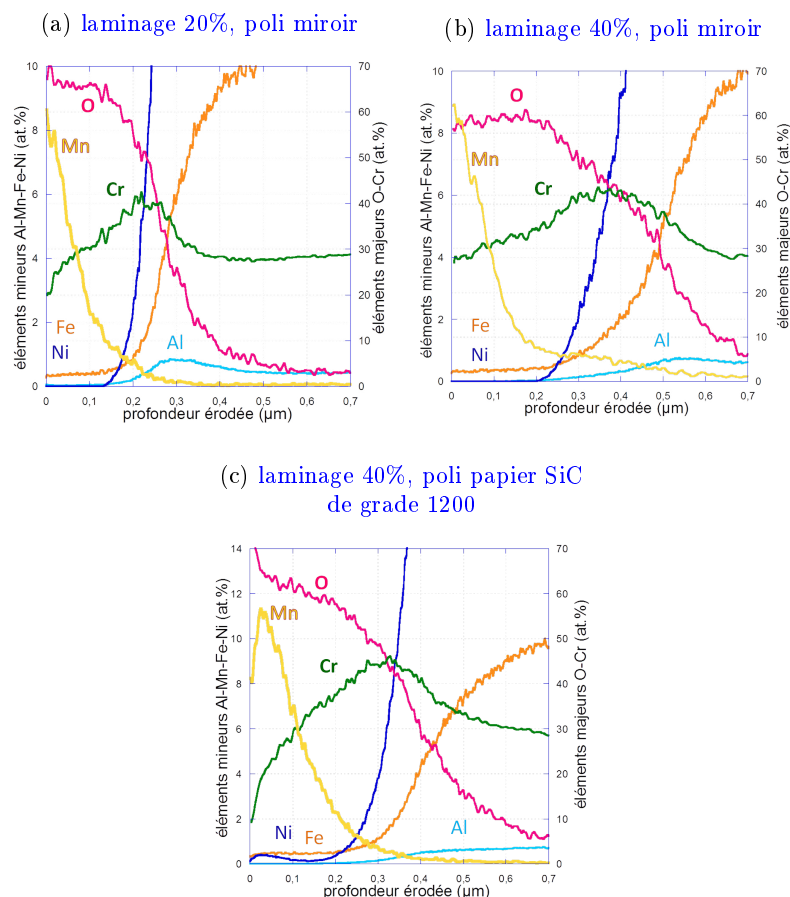


FIGURE 5.29 – Profils de composition en profondeur obtenus par SDL pour quatre échantillons d'alliage 690 oxydés sous faible  $P(O_2)$  entre 280 et 288 h présentant différents états de surface initiaux.

vimétrique<sup>7</sup> La couche d'oxyde reste très riche en chrome et présente un enrichissement en manganèse dans sa partie externe.

Pour les échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$  (figure 5.29), les teneurs en manganèse de la couche externe sont plus importantes que pour les échantillons non-laminés et non-rugueux. Une très faible teneur en fer est détectée dans les trois échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$ . Il est également notable que le pic d'aluminium est toujours visible et présente la même allure que dans les observations précédentes. Concernant l'échantillon oxydé sous forte  $P(O_2)$  de la figure 5.30b), les teneurs en fer et nickel de la partie externe de la couche sont bien plus basses que pour un échantillon non-laminé comme sur la figure 5.30a et ce avec seulement 20% de laminage.

<sup>7</sup>Une figure présentant les courbes de thermogravimétrie, les points de mesure MEB et le report des épaisseurs estimées par SDL (en prenant comme limite de la couche d'oxyde le maximum de la dérivée du signal de l'élément oxygène) est disponible en annexe en page 206. Les épaisseurs déterminées par ATG et par SDL y apparaissent comparables.

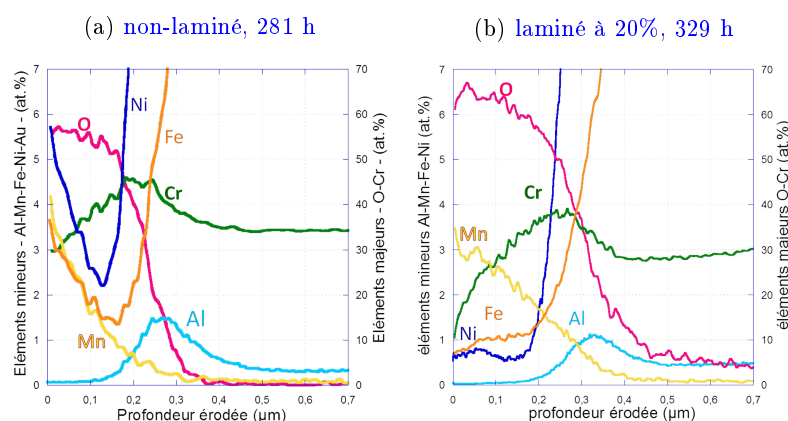


FIGURE 5.30 – Profils de composition en profondeur obtenus par SDL pour deux échantillons d'alliage 690 polis miroir et oxydés sous forte  $P(O_2)$ .

## Bilan

Le laminage ou l'augmentation de la rugosité de surface ne change pas fondamentalement la composition de la couche d'oxyde mais semble agir comme un accélérateur du processus de corrosion. Dans le cas des oxydations sous forte  $P(O_2)$ , seul un laminage à 20% a été étudié et cette introduction de défauts diminue fortement la teneur en fer et nickel de la couche d'oxyde. Pour les essais réalisés sous faible  $P(O_2)$  sur des échantillons laminés et/ou rugueux, les couches d'oxydes présentent des caractéristiques similaires à celles qui auraient été obtenues pour des durées d'oxydation environ trois fois plus longues sur des échantillons polis miroir. Seuls points de divergence : la légère augmentation d'épaisseur déjà constatée par analyse thermogravimétrique et en coupe est accompagnée d'un léger enrichissement en manganèse de la partie externe de la couche sous faible  $P(O_2)$  et une présence de fer (et de nickel) ( $<1$  at.%) est notable pour les échantillons laminés même sous faible  $P(O_2)$ .

### 5.4.5 Résumé sur la composition des couches d'oxyde formées

Malgré une morphologie similaire, les échantillons oxydés sous faible et forte  $P(O_2)$  diffèrent au niveau de la composition de leur extrême surface. Une couche d'oxyde riche en chrome est présente dans les deux cas et la présence de manganèse en partie externe est avérée quelle que soit la  $P(O_2)$  utilisée lors de l'oxydation. En revanche, une forte  $P(O_2)$  permet au nickel et au fer de se retrouver en surface alors qu'ils restent absents de la couche d'oxyde lors des oxydations sous faible  $P(O_2)$ . Lors d'oxydations plus longues (au-delà de 1000 h), ces teneurs en fer et en nickel diminuent fortement pour descendre en dessous de 1 at.%. pour les échantillons laminés puis oxydés sous faible  $P(O_2)$ , un faible pourcentage de fer ( $<1$  at.%) est retrouvé dans la partie externe de la couche d'oxyde qui par ailleurs présente la même composition que dans le cas d'un substrat non-laminé.

## 5.5 Étude de la structure cristallographique des couches d'oxyde

Avec les données exposées dans les paragraphes précédents, la présence de nickel et de fer dans l'oxyde obtenu sous forte  $P(O_2)$  est incontestable mais les composés dont ces éléments sont constitutifs ne sont pas encore identifiés. L'effet de la  $P(O_2)$  sur les diffractogrammes obtenus par DRX est donc abordé en premier lieu puis c'est l'effet de la durée d'oxydation sur la structure cristallographique qui est étudié dans un second temps.

### 5.5.1 Effet de la $P(O_2)$

Le diffractogramme d'un échantillon oxydé sous faible  $P(O_2)$  obtenu par DRX est présenté en [figure 5.31](#). Il y est comparé à une référence (éprouvette métallique d'alliage 690, polie miroir mais non-oxydée) afin d'éliminer les pics issus du substrat métallique dans la détermination de la structure cristallographique des composés constitutifs de la couche d'oxyde. En effet, les épaisseurs d'oxyde développées sur l'alliage 690 dans les conditions de cette étude sont de l'ordre de la centaine de nanomètres et par conséquent trop faibles pour occulter la contribution du substrat métallique au signal obtenu en DRX. Il est alors facile de conclure qu'outre les deux pics très intenses qui sont également présents dans la référence – imputables à l'alliage (aux angles  $44^\circ$  et  $51^\circ$  environ) – les trois pics principaux ( $24^\circ$ ,  $34^\circ$  et  $55^\circ$  environ) du diffractogramme correspondent à une structure corindon, celle de la chromine ( $Cr_2O_3$ ). Ceci est en accord avec les proportions d'oxygène et de chrome notées en SDL qui sont proches de celles d'une chromine stœchiométrique. Afin de pouvoir attribuer les autres pics présents

à des structures cristallographiques connues et à la lumière des analyses précédentes, l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et la chromite de manganèse ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) doivent être pris en compte. Avec trois oxydes et le substrat métallique, l'intégralité des pics est couverte et toutes les espèces chimiques identifiées grâce aux analyses précédentes sont retrouvées.

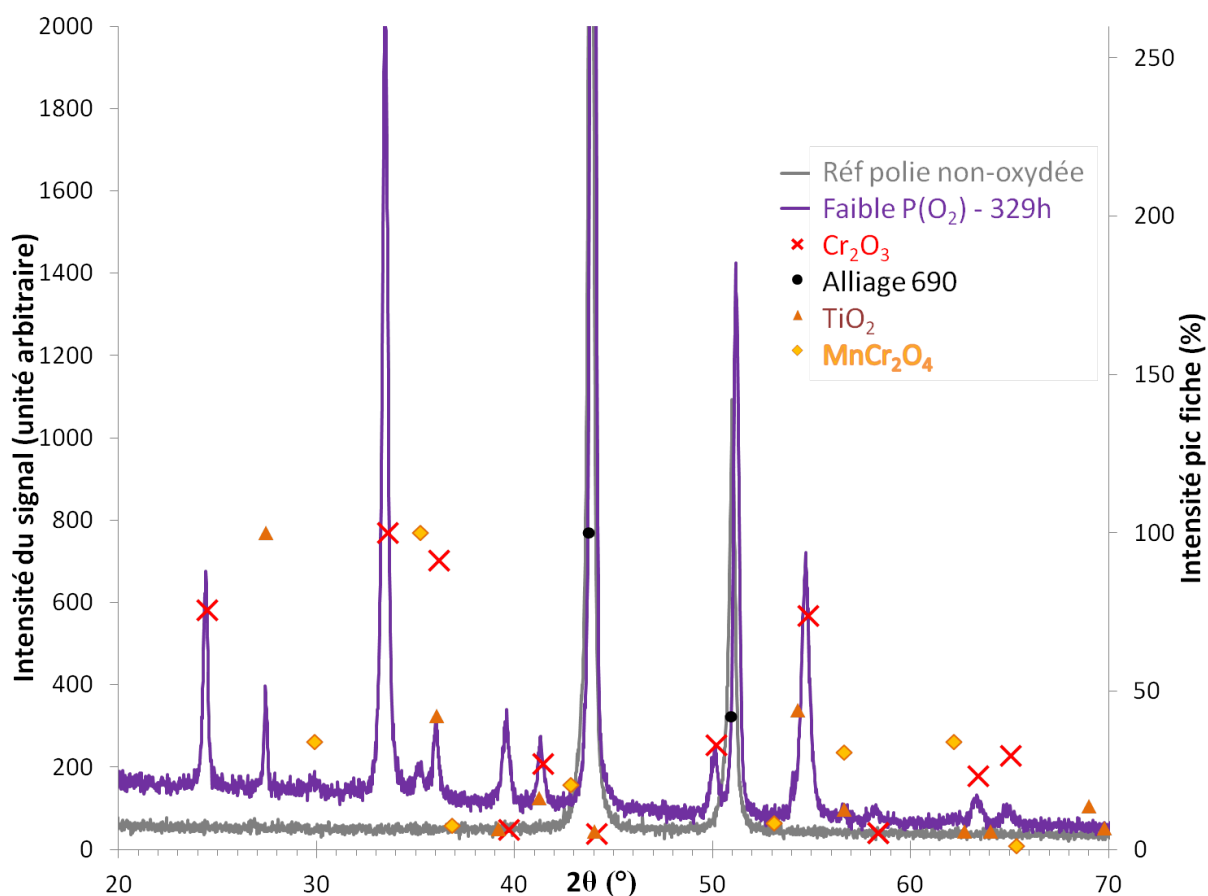


FIGURE 5.31 – Diffractogrammes en  $\theta - 2\theta$  obtenus par DRX.

Courbe violette : échantillon d'alliage 690 oxydé 329 h sous Ar 4.5 à 700 °C.

Courbe grise : échantillon poli non-oxydé pour référence du substrat métallique en alliage 690.

Les fiches ICDD utilisées sont :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : 01-070-3765, Matrice ( $\text{Ni}_{0,96}\text{Cr}_{0,23}\text{Mn}_{0,08}$ ) : 01-074-5725,  $\text{TiO}_2$  : 01-071-6411 et  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  : 01-075-1614.

Puisqu'il y a une différence de composition entre les couches d'oxyde obtenues sous faible et forte  $P(O_2)$ , la DRX permet de dire quelle est la forme cristallographique qui explique la présence de fer et de nickel dans la partie extérieure de la couche. L'ajout des pics caractéristiques de la ferrite de nickel ( $NiFe_2O_4$ ) permet d'intégrer cette différence à la comparaison des diffractogrammes de deux échantillons oxydés environ 300 h sous faible et forte  $P(O_2)$  que présente la [figure 5.32](#). Une première comparaison semble indiquer qu'il n'y a que peu de différences entre les deux diffractogrammes. Les pics du diffractogramme pour l'échantillon obtenu sous forte  $P(O_2)$  sont moins intenses que ceux obtenus sous faible  $P(O_2)$ .

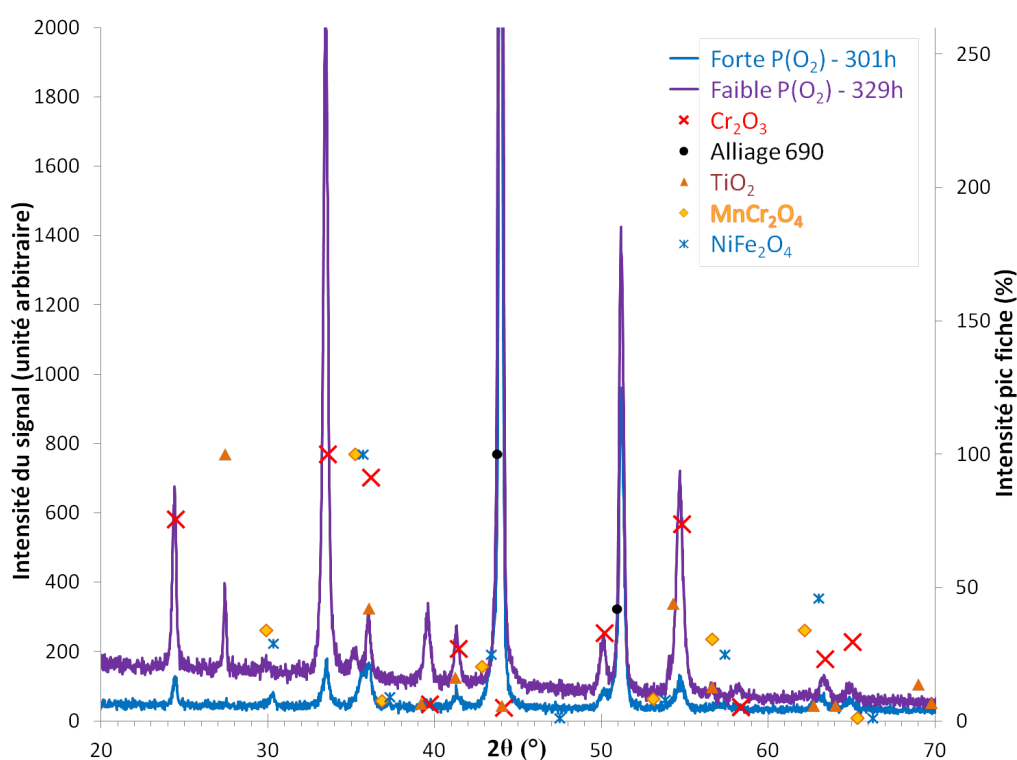


FIGURE 5.32 – Diffractogrammes en  $\theta - 2\theta$  obtenus par DRX.

Courbe violette : échantillon d'alliage 690 oxydé 329 h sous Ar 4.5 à 700 °C.

Courbe bleue : échantillon d'alliage 690 oxydé 301 h sous Air synthétique FID 5.0 à 700 °C.

Les fiches ICDD utilisées sont les mêmes que la [figure 5.31](#) et  $NiFe_2O_4$  : 00-054-0964.

Un agrandissement des diffractogrammes précédents est visible en [figure 5.33](#). Bien que les pics caractéristiques de la chromine et de l'oxyde de titane soient très proches sur la [figure 5.33](#), c'est la différence entre les pics principaux caractéristiques de la chromite de manganèse ( $35,25^\circ$ ) et de la ferrite de nickel ( $35,70^\circ$ ) qui est particulièrement remarquable ici. En effet, pour une oxydation de 300 h réalisée sous faible  $P(O_2)$ , le pic de la chromite de manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) est marqué alors que pour une oxydation réalisée sous forte  $P(O_2)$  c'est celui caractéristique de la ferrite de nickel ( $NiFe_2O_4$ ) qui présente le signal le plus intense. Il est légitime de se poser la question quant à la possibilité de présence d'autres espèces ayant également une structure spinelle comme la chromite de nickel ( $NiCr_2O_4$ ), la chromite de fer ( $FeCr_2O_4$ ) ou encore la ferrite de manganèse ( $MnFe_2O_4$ ) et présentant les éléments métalliques bien identifiés de la couche. Le choix de considérer  $NiFe_2O_4$  repose sur le fait que cette espèce permet d'expliquer la présence simultanée de fer et de nickel en limitant le nombre d'oxydes considérés comme produits de l'oxydation de l'alliage 690 ; un mélange de ces différentes espèces à structure spinelle ou la formation d'un composé de type  $(Mn, Fe, Ni)(Cr, Fe)_2O_4$  (sous forte  $P(O_2)$ ) ne peuvent être exclus.

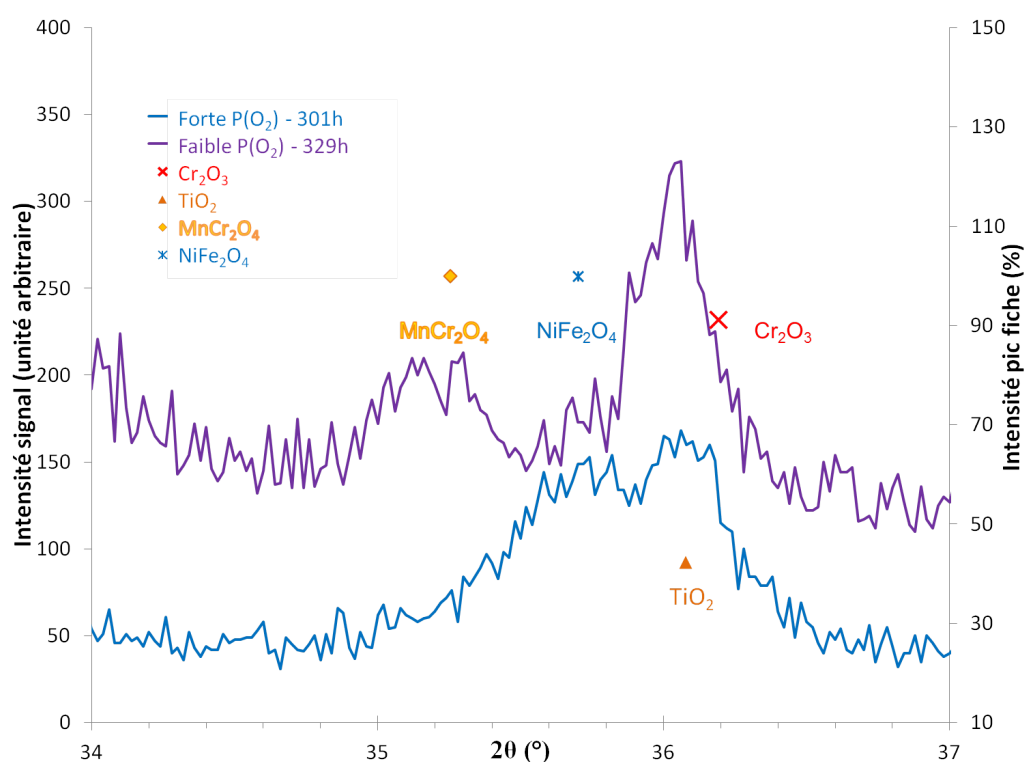


FIGURE 5.33 – Zoom sur une zone d'intérêt des diffractogrammes en  $\theta - 2\theta$  obtenus par DRX de la figure 5.32.

Courbe violette : échantillon d'alliage 690 oxydé 329 h sous Ar 4.5 à  $700^\circ\text{C}$ .  
 Courbe bleue : échantillon d'alliage 690 oxydé 301 h sous air synthétique à  $700^\circ\text{C}$ .



Il semble donc bien que la présence de manganèse dans la couche d'oxyde pour un échantillon oxydé sous faible  $P(O_2)$  soit due à la présence du spinelle  $MnCr_2O_4$  puisque c'est la seule structure cristallographique comprenant du manganèse qui trouve sa place dans le diffractogramme. En revanche, les observations sur la discontinuité de la présence de fer et de nickel pour les oxydations sous forte  $P(O_2)$  et la faible quantité de manganèse par rapport au chrome dans l'ensemble des analyses laisse supposer que la chromite de manganèse se présente dans la couche d'oxyde, de façon discontinue elle aussi, associée à d'autres spinelles contenant du nickel et/ou du fer comme par exemple  $NiFe_2O_4$ .

**Bilan**

**La diffraction des rayons-X confirme bien la présence de chromine ( $Cr_2O_3$ ) et indique que les carbonitrides de titane oxydés le sont sous forme de  $TiO_2$ . Plusieurs structures spinelles sont présentes. Les composés qui peuvent raisonnablement être envisagés dans la présente étude sont la chromite de manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) sous faible  $P(O_2)$  et un mélange de spinelles ou un spinelle mixte contenant Fe, Mn, Ni et Cr dans le cas des échantillons oxydés sous forte  $P(O_2)$ .**

### 5.5.2 Effet de la durée d'oxydation

Des tests de durées dites *très longues* ont été réalisés en four à moufle. L'atmosphère utilisée lors de ces essais est l'air du laboratoire dont la pureté n'est pas contrôlée. La [figure 5.34](#) montre les diffractogrammes obtenus sur trois échantillons oxydés sous forte  $P(O_2)$  pour des durées d'environ 300, 1000 et 2500 h. Les diffractogrammes sont très similaires et aucune nouvelle forme cristalline n'apparaît lorsque l'exposition est prolongée : l'utilisation des fiches ICDD associées aux quatre oxydes déjà mentionnés suffit à nouveau à indexer tous les pics. La [figure 5.35](#) expose des vues de surface des trois échantillons exploités en DRX ; elle montre que les trois surfaces bien que nanocristallisées n'ont pas tout à fait le même aspect. L'oxyde n'étant encore pas très épais après seulement 300 h d'oxydation, le signal obtenu en DRX est moins intense que celui obtenu pour un oxyde ayant subi 1000 h d'exposition à la forte  $P(O_2)$ . Ceci peut expliquer la différence d'intensité constatée entre les diffractogrammes.

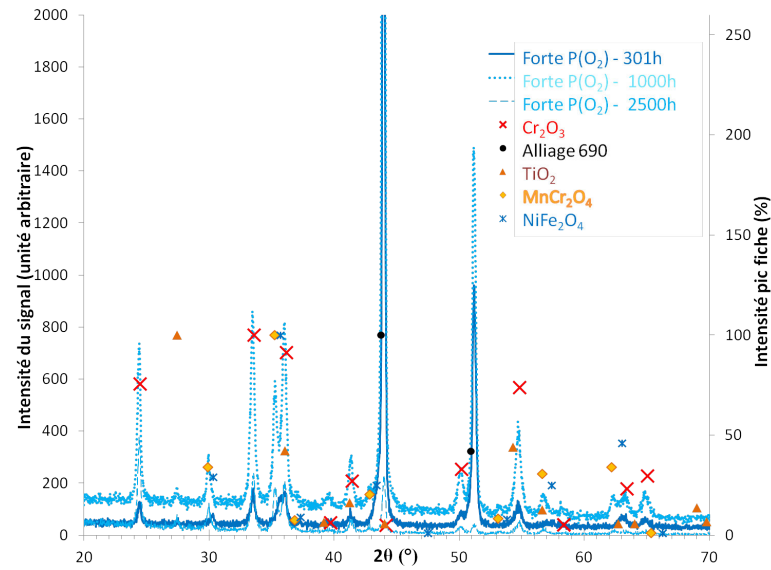
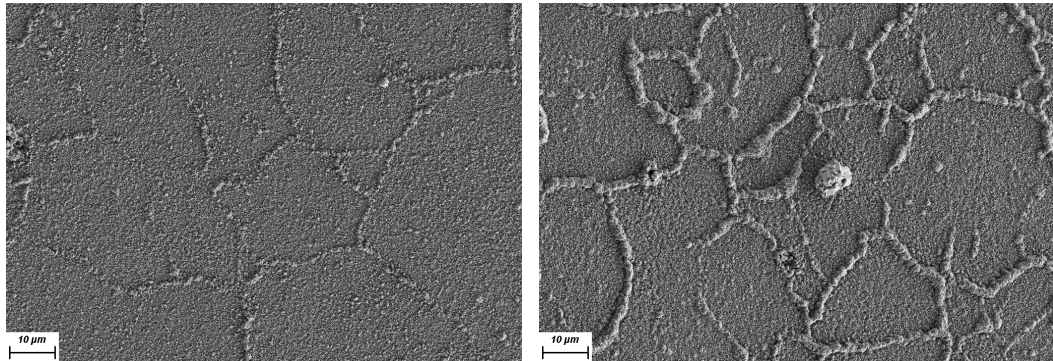


FIGURE 5.34 – Diffractogrammes en  $\theta - 2\theta$  obtenus par DRX, de haut en bas :  
 Courbe pointillés : échantillon d'alliage 690 oxydé 970 h dans un four à moufle sous air du laboratoire à 700 °C.  
 Courbe trait plein : échantillon d'alliage 690 oxydé 301 h sous Air synthétique FID 5.0 à 700 °C. Courbe trait  
 discontinu : échantillon d'alliage 690 oxydé 2464 h dans un four à moufle sous air du laboratoire à 700 °C.

(a) 301 h en thermobalance sous air synthétique      (b) 970 h dans un four à moufle sous air du laboratoire



(c) 2464 h dans un four à moufle sous air du laboratoire

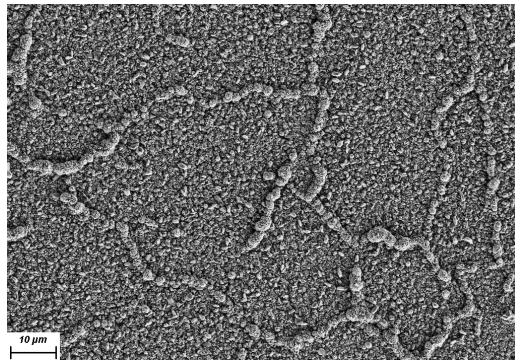


FIGURE 5.35 – Images réalisées au MEB-FEG de trois échantillons d'alliage 690 oxydés à 700 °C sous forte  $P(O_2)$  pour différentes durées au même grandissement  $\times 1000$ .

Une légère différence est détectée sur les pics principaux de la chromite de manganèse et de la ferrite de nickel. Un agrandissement de la zone correspondante du diffractogramme est proposé en [figure 5.36](#). Le pic de signal vers  $36-36,2^\circ$  pouvant correspondre à un pic de chromine ou d'oxyde de titane est présent quelle que soit la durée d'oxydation de l'échantillon. En revanche, le pic principal de la ferrite de nickel est bien présent pour une oxydation de 300 h tandis que c'est le pic principal de la chromite de manganèse qui est présent à 1000 et 2500 h d'oxydation. Cette observation corrobore les données obtenues par SDL et semble confirmer la dilution du fer et du nickel au sein de la couche d'oxyde externe lorsque la durée d'oxydation augmente.

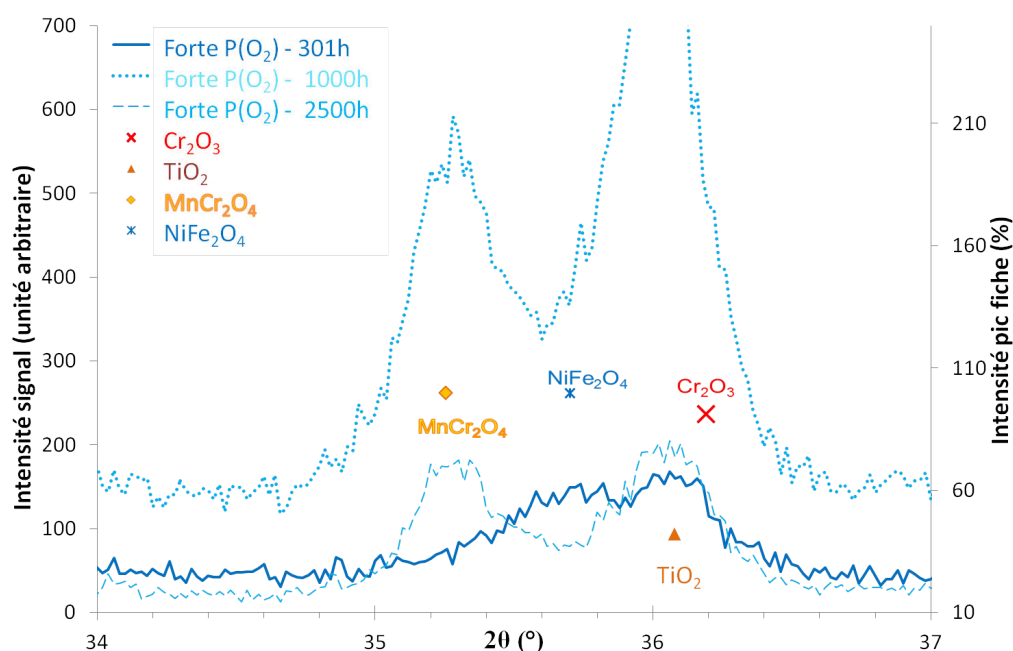


FIGURE 5.36 – Zoom sur une zone d'intérêt des diffractogrammes en  $\theta - 2\theta$  obtenus par DRX de la figure 5.34. Courbe pointillés : échantillon d'alliage 690 oxydé 970 h dans un four à moufle sous air du laboratoire à  $700^\circ\text{C}$ .

Courbe trait plein : échantillon d'alliage 690 oxydé 301 h sous air synthétique à  $700^\circ\text{C}$ . Courbe trait discontinu : échantillon d'alliage 690 oxydé 2464 h dans un four à moufle sous air du laboratoire à  $700^\circ\text{C}$ .

## Bilan

Les analyses DRX réalisées sur des échantillons oxydés sous faible ou forte  $P(O_2)$  permettent de confirmer que la couche d'oxyde obtenue est principalement riche en chromine. Il y a également confirmation que le titane initialement présent dans l'alliage 690 sous forme d'élément mineur d'addition de type carbure de titane s'oxyde sous la forme de  $TiO_2$ . La présence d'oxydes sous forme spinelle est confirmée par les pics caractéristiques de ces formes cristallines. En revanche, même à la lumière des différentes analyses de composition, il est très difficile de dire avec certitude quels sont les différents types de spinelle présents et leur proportions respectives pour expliquer, notamment dans le cas des oxydations réalisées sous forte  $P(O_2)$ , la présence simultanée de nickel, fer, chrome et manganèse dans la partie externe de la couche. La substitution de certains éléments métalliques par d'autres dans la structure classique  $AB_2O_4$  d'un spinelle est très probable mais délicate à évaluer. Dans le cas de la faible  $P(O_2)$ , envisager la seule présence de  $MnCr_2O_4$  et  $Cr_2O_3$  dans la couche d'oxyde semble raisonnablement réaliste.

## 5.6 Conclusion des caractérisations

Les différentes analyses réalisées à l'aide de diverses méthodes permettent de dresser un schéma donné en [figure 5.37](#) rassemblant les informations obtenues jusqu'à présent sur la structure et la composition d'une couche d'oxyde ayant crû sur de l'alliage 690 oxydé à 700 °C sous faible ou forte  $P(O_2)$ . La couche d'oxyde continue et nanocristallisée riche en chrome et de composition proche d'une chromine stœchiométrique  $Cr_2O_3$  y est représentée comme une juxtaposition de petits polyèdres verts ; les protubérances à l'aplomb des joints de grains de l'alliage sont également représentées. Associés à ces protubérances, les pores apparaissant au niveau des joints de grains sont dessinés sous deux formes différentes en noir. Les cristallites éparses riches en Mn (et également en Fe et Ni dans le cas de la forte  $P(O_2)$ ) présents dans la partie externe de la couche d'oxyde y sont mis en avant sous forme d'autre polyèdres respectivement jaunes et rouges (selon leur composition faible ou forte  $P(O_2)$ ), leur structure est de type spinelle comme le montrent les analyses DRX mais être catégorique sur l'ensemble des structures

spinelles exactes et leur proportions respectives n'est pas possible avec les données collectées. Les petites porosités repérées par endroits à l'interface alliage/oxyde ou bien celles laissant supposées une faible portion de couche duplex dans le cas de la forte  $P(O_2)$  sont matérialisées en petits points noirs. Les petites zones localisées riches en aluminium y sont représentées en bleu qu'elles soient localisées à proximité de l'interface alliage/oxyde ou à l'intérieur des pores.

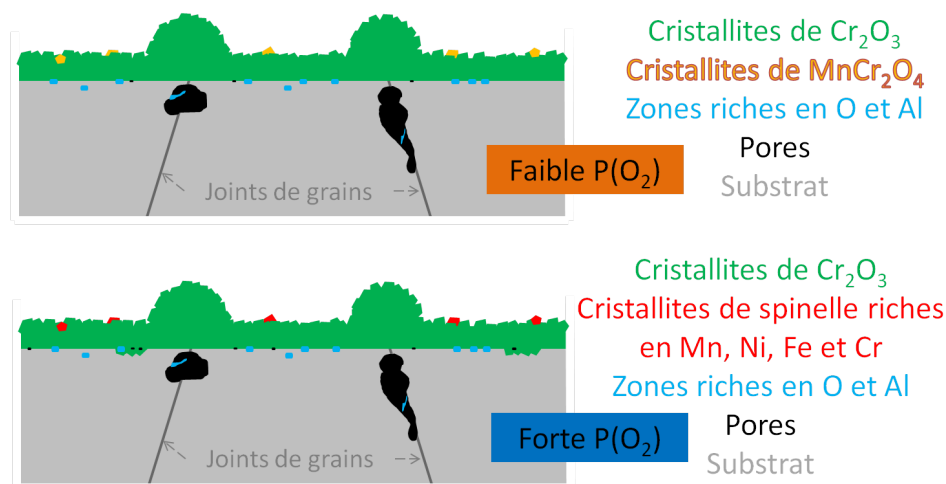


FIGURE 5.37 – Proposition d'un schéma en coupe de la couche d'oxyde obtenues après environ 300 h d'oxydation sous faible et forte  $P(O_2)$ .

Cet aspect général est tout à fait représentatif de la morphologie de la couche d'oxyde puisque qu'elle se présente toujours comme nanocristallisée et, à partir d'une dizaine d'heure d'oxydation, des protubérances au niveau des joints de grains de l'alliage sous-jacent apparaissent. Avec l'augmentation de la durée d'oxydation, la couche d'oxyde s'épaissit et sa morphologie se maintient jusqu'à 2500 h. Pour les échantillons traités avec un forte  $P(O_2)$ , l'augmentation de la durée d'exposition se traduit par une diminution de la teneur en fer et nickel de la partie externe de la couche d'oxyde due à une dilution de ces oxydes dans le reste de la couche d'oxyde qui continue à croître sans ses deux éléments. Il est également à noter que cette évolution semble couplée à un changement de structure cristallographique puisque la ferrite initialement détectée en DRX laisse sa place à une chromite pour des durées d'oxydation plus longues. Enfin, les défauts générés dans le substrat par laminage et/ou par une rugosité de surface accrue modifient légèrement la morphologie de la couche d'oxyde. Ils augmentent la densité des protubérances qui ne sont alors plus liées aux seuls joints de grains de l'alliage et accroissent l'épaisseur d'oxyde obtenue par rapport à des échantillons polis miroir, une faible proportion de fer est également détectée dans les échantillons ayant subi un tel traitement de surface et une exposition à faible  $P(O_2)$ .

## Chapitre 6

# Étude expérimentale du mécanisme d'oxydation

L'esprit humain continue à avoir un besoin vital d'être confronté à des mystères. Et encore plus dans une époque qui fait la part belle à une rationalité parfois beaucoup trop étouffante. Les légendes urbaines du cinéma occupent le même rôle que tous les autres types de légendes : piquer l'imagination et la curiosité, parfois même au détriment du bon sens, en donnant la sensation quelque part réconfortante que la vie est un peu plus que ce que l'on voit.  
Dans : *Le fossoyeur de films* - Top 10 des légendes urbaines du cinéma

François Theurel

L'OBJECTIF de ce chapitre est d'une part d'étudier le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde et d'autre part de mieux comprendre le rôle de la pression partielle en dioxygène ( $P(O_2)$ ) sur la composition des couches d'oxyde.

### 6.1 Étude du mécanisme de croissance des couches d'oxyde

Cette partie aborde deux types d'expérimentations. Dans un premier temps, les expériences avec marqueur inerte permettent de déterminer le sens de croissance de la couche d'oxyde. Dans un second temps, la photoélectrochimie (PEC) donnera des renseignements sur la semi-conduction dans la couche d'oxyde. La synthèse de ces deux types d'informations aboutira à la détermination des défauts ponctuels associés à la croissance de l'oxyde sur l'alliage 690.

### 6.1.1 Étude du sens de croissance des couches d'oxyde

#### 6.1.1.1 Principe du marquage à l'or

L'utilisation de marqueurs inertes est une technique classique pour préciser à quelle interface s'établit la croissance d'une couche d'oxyde. Le principe consiste à déposer à la surface d'un échantillon une couche discontinue qui servira de point de repère pour pouvoir localiser l'emplacement de la surface libre initiale du substrat une fois l'oxyde formé. Le marqueur inerte le plus souvent utilisé est l'or. Le dépôt du marqueur ne doit pas être continu pour laisser en contact le substrat et le milieu oxydant. La [figure 6.1](#) illustre les deux cas de figure théoriques qui peuvent être rencontrés lors de la croissance d'un oxyde. Dans le cas d'une **croissance anionique**, c'est l'oxygène qui diffuse au travers de l'oxyde pour réagir avec les éléments métalliques ; par conséquent, ce type de croissance est appelée **interne** et le marqueur inerte reste à l'interface environnement/oxyde. À l'inverse, dans le cas d'une **croissance cationique**, ce sont les cations de métal qui diffusent dans la couche d'oxyde et réagissent avec les atomes d'oxygène provenant du milieu oxydant ; la couche d'oxyde est alors formée vers l'extérieur et le marqueur inerte n'est plus visible en surface : ce type de croissance est aussi nommé **croissance externe**.

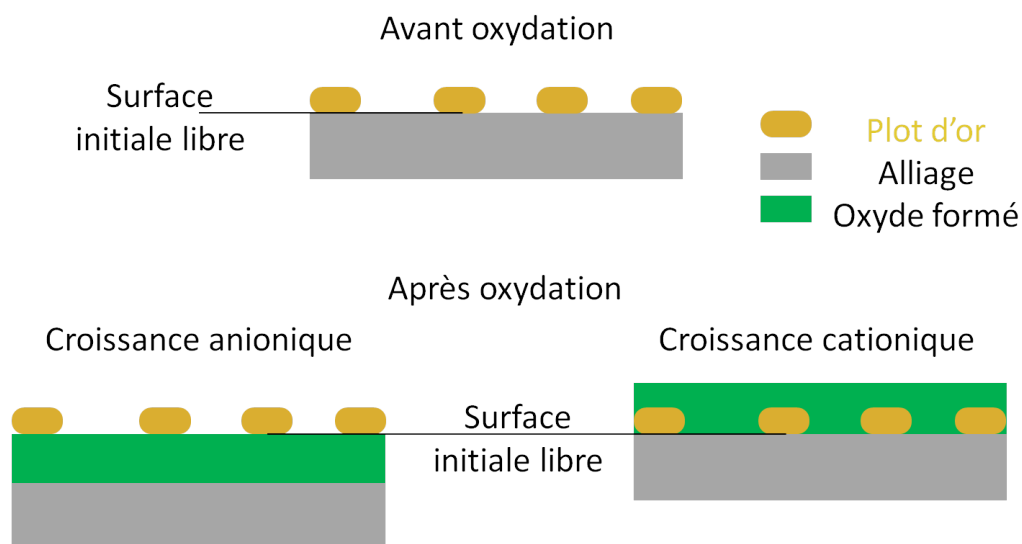


FIGURE 6.1 – Principe du marquage à l'or pour déterminer si la croissance est anionique ou cationique. *Inspiré de [Sarrazin et al., 2000].*



### 6.1.1.2 Mise en place des dépôts métalliques

Les dépôts métalliques utilisés dans cette étude sont réalisés par pulvérisation cathodique en utilisant un évaporateur *K975X Emitech*. Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'une cible d'or sous un courant de 100 mA. L'épaisseur équivalente<sup>1</sup> visée est de 30 nm. Dans le cas du *K975X Emitech*, elle est évaluée en continu durant la procédure de dépôt via une microbalance à quartz. La [figure 6.2](#) montre qu'un tel dépôt est discontinu. Malgré son épaisseur de 30 nm, il satisfait les conditions de discontinuité propre à un marqueur. L'or est choisi ici comme marqueur inerte car cet élément ne s'oxyde pas dans les conditions de température et de  $P(O_2)$  étudiées.

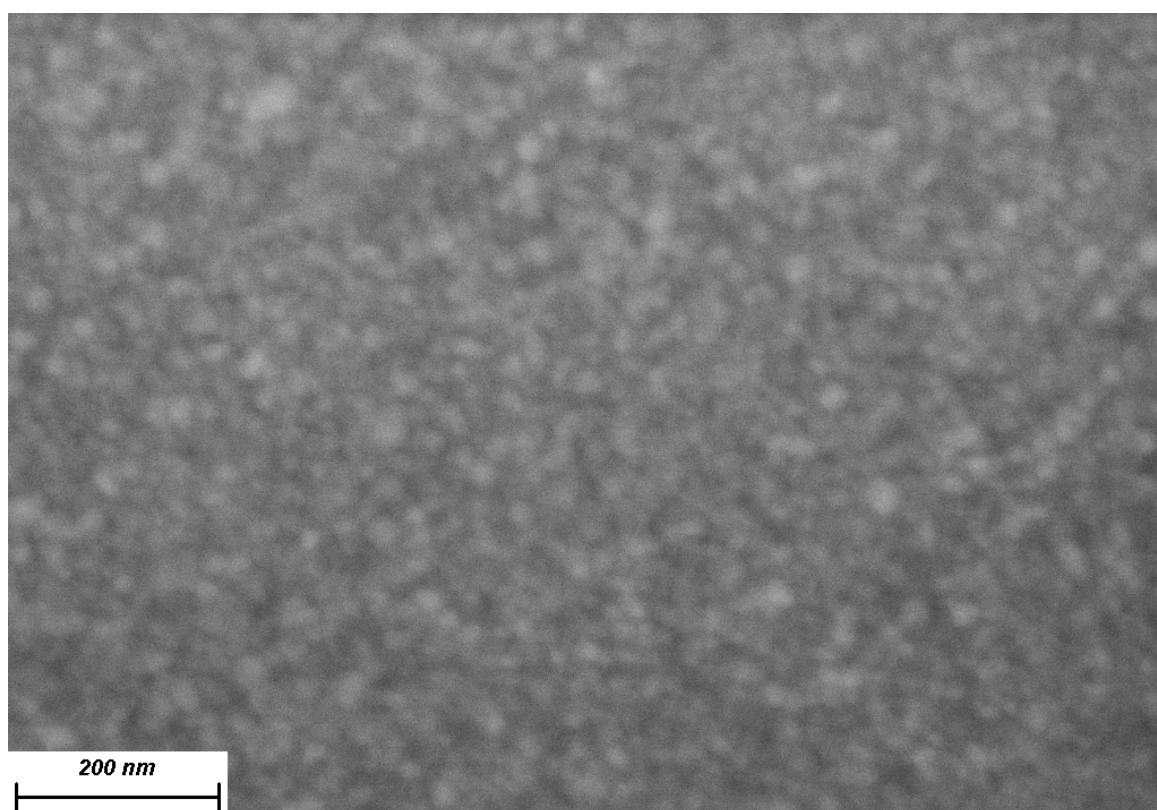


FIGURE 6.2 – Photographies MEB-FEG d'un dépôt d'or discontinu d'environ 30 nm d'épaisseur sur un échantillon d'alliage 690 poli miroir au grossissement  $\times 100\,000$ .

### 6.1.1.3 Influence du marquage à l'or sur la morphologie de la couche d'oxyde formée

La [figure 6.3](#) montre des photographies réalisées au MEB d'échantillons marqués à l'or puis oxydés, cette couche d'oxyde présente les mêmes caractéristiques morphologiques que les échantillons non-marqués présentés dans le chapitre précédent dans la partie 5.1 entre les pages 82 et

<sup>1</sup>La notion d'épaisseur équivalente renvoie à l'épaisseur de la couche de marqueur déposée, dès lors que celle-ci est supposée compacte, continue et uniforme.



87 : la surface de l'échantillon est homogènement recouverte de nombreux petits cristallites ; des protubérances également constituées de ces cristallites dessinent les joints de grains de l'alliage sous-jacent. Le marquage à l'or des échantillons avant oxydation ne modifie pas la morphologie de surface de la couche d'oxyde obtenue après environ 300 h, sous faible  $P(O_2)$ .

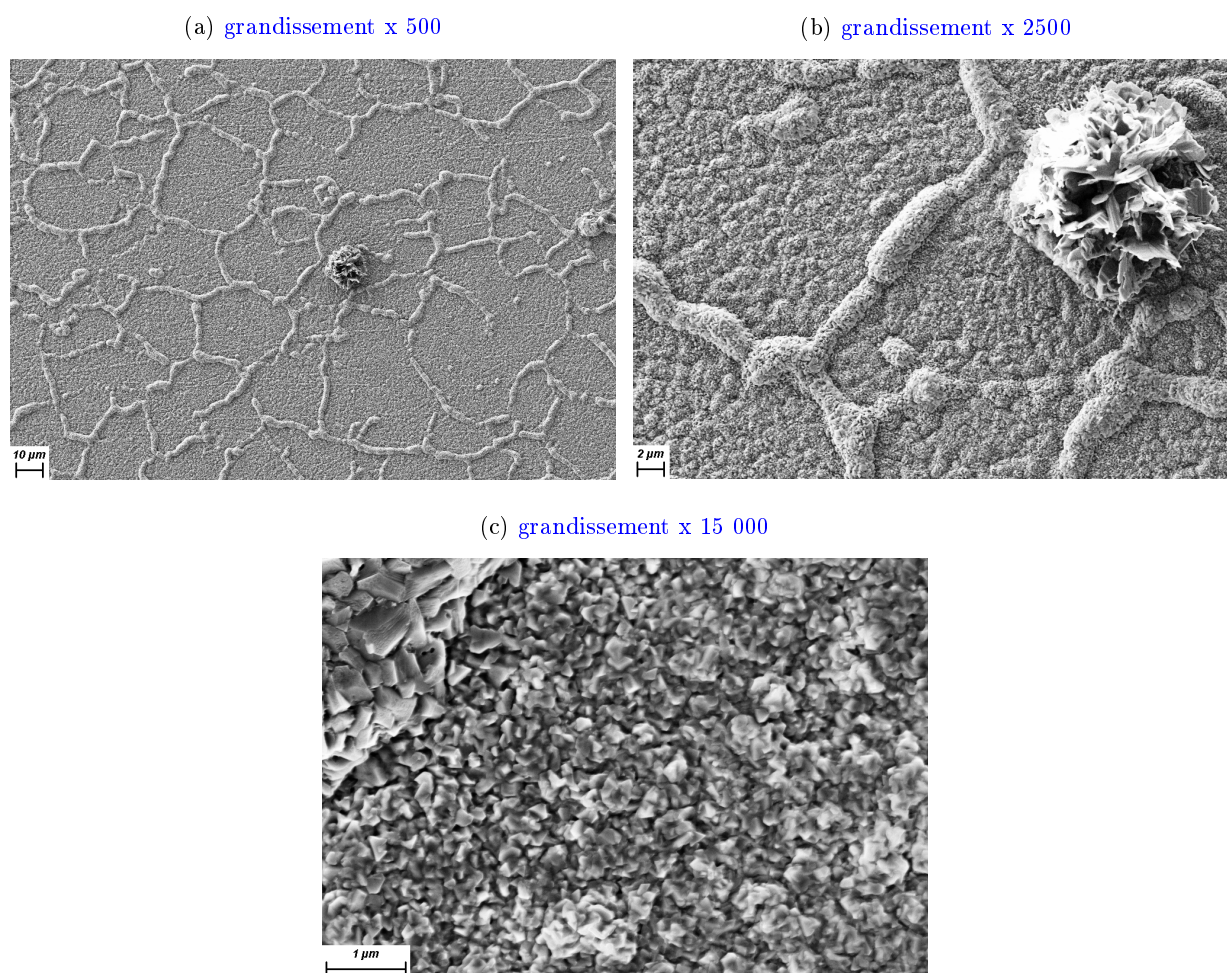


FIGURE 6.3 – Photographies MEB-FEG de la surface d'une éprouvette d'alliage 690 polie miroir, marquée avec 30 nm d'or puis oxydée sous faible  $P(O_2)$  pendant 289 h à différents grandissements.

#### 6.1.1.4 Localisation de l'or dans les échantillons oxydés

Après oxydation, le dépôt d'or est localisé par SDL. Deux échantillons ont été marqués simultanément : l'un sert de référence et l'autre est oxydé à 700 °C sous faible  $P(O_2)$ . La [figure 6.4](#) permet de comparer les deux profils de concentration obtenus par SDL.

La couche d'or déposée ne subissant pas d'autre exposition se retrouve de façon très nette dans la [figure 6.4a](#) ; elle présente une interface bien marquée. Les profils de concentration montrent bien que la couche est constituée d'or à plus de 90% sur les premières dizaines de nano-

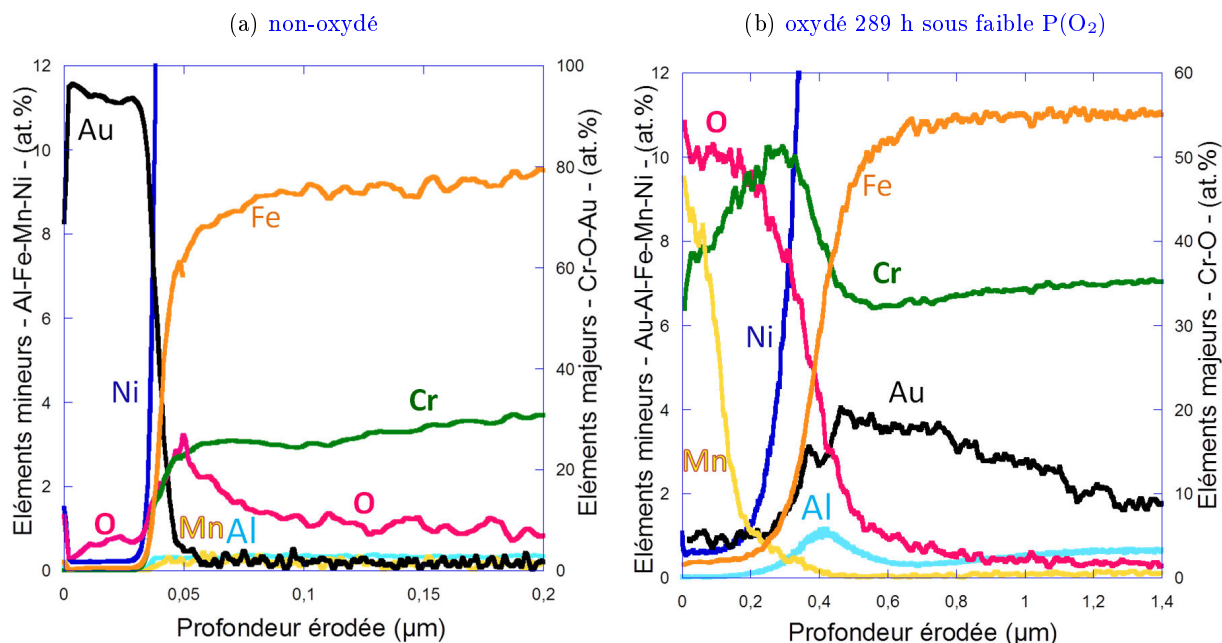


FIGURE 6.4 – Spectres SDL obtenus pour deux échantillons d’alliage 690 poli miroir dont la surface initiale est marquée *via* un dépôt d’or de 30 nm.

mètres. L’épaisseur du dépôt d’or lue sur la [figure 6.4a](#) d’environ 37 nm est bien en accord avec l’estimation de 30 nm obtenue *via* la microbalance à quartz équipant le métalliseur. En arrière de ce pic d’or, un pic d’oxygène correspondant au film d’oxyde natif formé lors de l’exposition de l’échantillon à l’air avant son marquage à l’or est visible. La [figure 6.4b](#) montre les profils de concentration d’un échantillon identique à celui de la [figure 6.4a](#) ayant subi une oxydation d’environ 300 h sous faible  $P(O_2)$ . La couche d’oxyde présente des caractéristiques proches de celles habituellement constatées dans ces travaux pour un échantillon sans marqueur exposé sous faible  $P(O_2)$  environ 300 h. La couche d’oxyde de 350 nm environ est riche en chrome, avec très peu de nickel et de fer, surmontée d’une phase externe spinelle enrichie en manganèse. Un pic d’aluminium marque l’interface oxyde/alliage. La couche d’or se situe en arrière de la couche d’oxyde, localisée principalement sous l’oxyde. **La croissance de la couche d’oxyde sous faible  $P(O_2)$  est donc majoritairement cationique.**

Comme le montre la [figure 6.4](#), le marqueur n’est pas dans la même configuration après l’essai d’oxydation qu’avant. En effet, après environ 300 h à 700 °C, la diminution de l’intensité du signal d’or est progressive. Le paragraphe qui suit propose de vérifier si le profil d’or observé sur la [figure 6.4b](#) peut être la conséquence d’un phénomène de diffusion de l’or dans le substrat.

La solution de la seconde loi de Fick, lorsqu’elle est utilisée pour décrire un phénomène de diffusion à partir d’une couche mince superficielle, a la forme de l’équation (6.1) [Philibert,

1985]. Le coefficient de diffusion de l'or considéré à 700 °C est calculé à l'aide de la loi d'Arrhenius ([équation \(6.2\)](#) [Mrowec, 1980]) avec les données publiées dans le même ouvrage [Mrowec, 1980]. Il est à noter que ce coefficient est celui de l'hétéro-diffusion de l'or dans le nickel pur et non dans l'alliage 690 ; cette approximation est acceptable puisque le nickel pur et l'alliage 690 ont en commun de nombreuses propriétés notamment une structure cubique face centrée et des paramètres de maille proches.

### Seconde loi de Fick dans le cas d'une diffusion à partir d'une couche mince superficielle

$$c(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \left\{ \begin{array}{l} c : \text{ la concentration du marqueur dans la matrice ;} \\ x : \text{ la profondeur dans le substrat ;} \\ t : \text{ la durée de diffusion du marqueur dans la matrice (temps} \\ \text{considéré seulement à partir du début du régime isotherme,} \\ \text{ici à 700 °C) ;} \\ Q : \text{ la quantité d'atomes du marqueur déposés par unité d'aire de} \\ \text{matrice ;} \\ D : \text{ le coefficient de diffusion du marqueur dans la matrice.} \end{array} \right\} \quad (6.1)$$

### Loi d'Arrhenius

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{R \cdot T}\right) \left\{ \begin{array}{l} D : \text{ le coefficient de diffusion du marqueur dans la matrice ;} \\ D_0 : \text{ le facteur de fréquence ;} \\ E_D : \text{ l'énergie d'activation de diffusion ;} \\ R : \text{ la constante des gaz parfaits ;} \\ T : \text{ la température de la diffusion.} \end{array} \right\} \quad (6.2)$$

Le profil de concentration obtenu à l'aide de l'[équation \(6.1\)](#) est donné en [figure 6.5](#). Il y apparait superposé au profil expérimental de la concentration en or dans un échantillon doré puis oxydé 289 h à 700 °C. Les valeurs  $D_0 = 0,02 \cdot 10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $E_D = 230 \text{ 300 J/mol}$  sont utilisées dans le profil de la [figure 6.5](#).

L'adéquation est bonne entre les calculs de diffusion et les résultats expérimentaux ([figure 6.5](#)). Il semble donc bien que dans les présentes conditions (700 °C) la diffusion de l'or soit significative et explique l'étalement observé sur la [figure 6.4b](#).

La [figure 6.6](#) permet de voir que dans le cas d'une oxydation sous forte  $P(\text{O}_2)$  le marqueur est également localisé à l'interface interne de l'oxyde. La composition de la couche d'oxyde obtenue dans ces conditions sera détaillée ultérieurement dans ce chapitre en page 157.

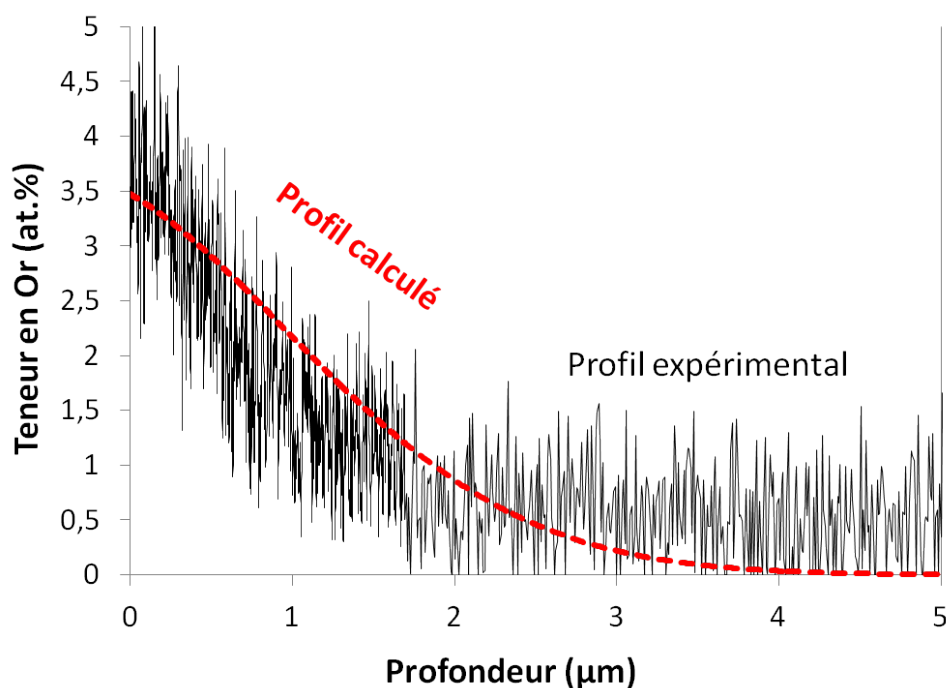


FIGURE 6.5 – Profils de concentration expérimental issu de la figure 6.4b (trait continu fin noir) et théorique (trait discontinu épais rouge) de l'or respectivement dans un échantillon d'alliage 690 ou dans du nickel pur après un maintien de 289 h à 700 °C.

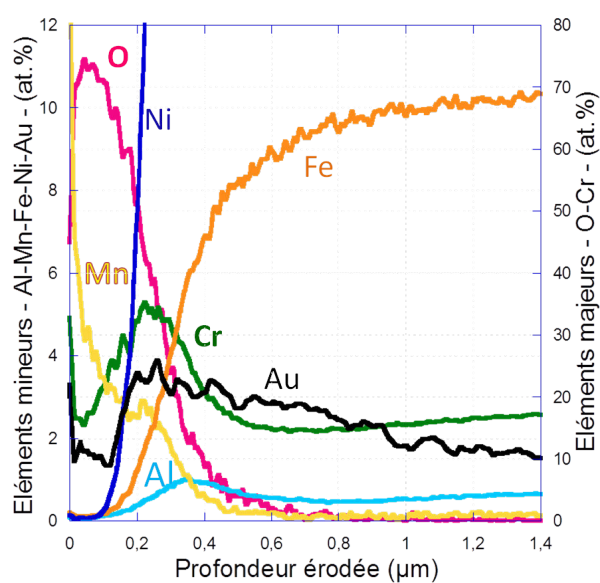


FIGURE 6.6 – Spectre SDL obtenu pour un échantillon d'alliage 690 poli miroir avec un dépôt d'or de 30 nm oxydé oxydé 300 h sous forte  $P(O_2)$ .

## Bilan

La localisation de l'or utilisé afin de marquer l'interface initiale substrat/milieu oxydant après oxydation permet de conclure que la croissance de la couche d'oxyde sur un alliage 690 poli miroir puis exposé à 700 °C sous faible ou forte  $P(O_2)$  est très majoritairement cationique.

### 6.1.2 Étude de la semi-conduction des couches d'oxyde

La détermination du type de semi-conduction est un indicateur de la structure électronique de l'oxyde ; grâce à la localisation de l'interface de croissance déterminée précédemment, elle donne accès au type de défauts prédominants présents dans l'oxyde, précieux indice quant au mécanisme de formation de la couche d'oxyde. Dans cette optique, la photoélectrochimie (PEC) et les résultats qu'elle peut apporter à la présente étude sont particulièrement intéressants.

#### 6.1.2.1 Caractérisation photoélectrochimique d'échantillons oxydés sous faible $P(O_2)$

##### 6.1.2.1.a Cas des échantillons polis miroir

La première caractérisation photoélectrochimique à être abordée ici concerne un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis oxydé sous faible  $P(O_2)$  pendant 303 h. Les variations du photocourant mesurées en fonction du potentiel appliqué et de la longueur d'onde sont représentées sur la [figure 6.7](#). Afin d'observer la réponse en photocourant en fonction du potentiel et en fonction de l'énergie du rayonnement incident, les caractérisations sont réalisées de façon automatisée comme suit : le montage électrochimique est placé à un potentiel donné, puis la source lumineuse à arc Xénon permet de délivrer les énergies voulues (comprises entre 2 et 5 eV) pour le potentiel fixé initialement ; un premier lot de données est collecté. Ensuite, le potentiel est modifié puis le balayage en longueur d'onde à nouveau effectué. Une fois tous les potentiels voulus imposés et les gammes d'énergie explorées, une cartographie tridimensionnelle est obtenue pour chaque échantillon.

La [figure 6.7](#) met en évidence l'apparition d'un photocourant à partir d'une énergie lumineuse d'environ 3 eV. Le photocourant atteint son maximum à -140 mV/ESM pour une énergie de 4,6 eV. Il est notable que, pour des potentiels compris entre -900 mV/ESM et -140 mV/ESM sur cette même figure, le photocourant croît dans le sens des potentiels croissants. Ce comportement est *a priori* typique d'un **semi-conducteur de type-n**. En revanche, l'évolution du photocourant pour des potentiels supérieurs à -140 mV/ESM est moins classique et s'éloigne du

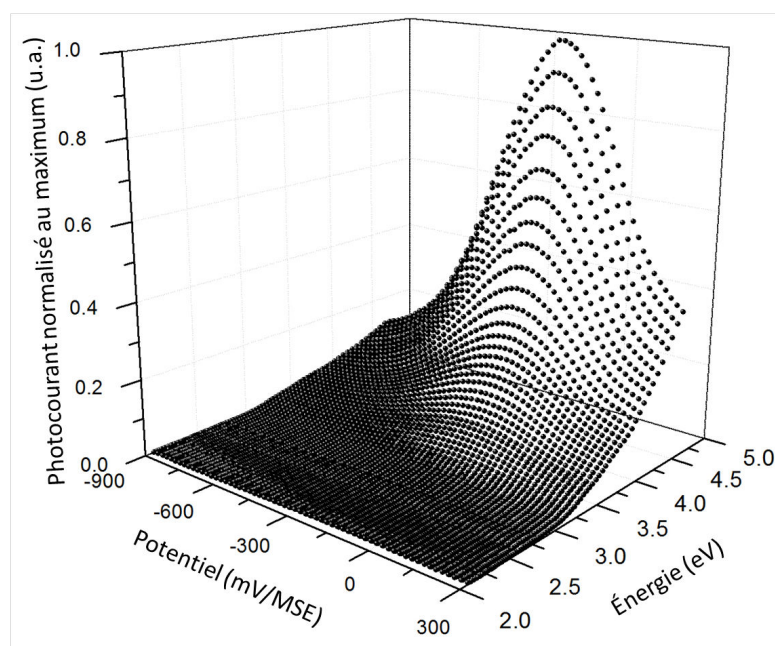


FIGURE 6.7 – Cartographie tridimensionnelle de l'évolution du photocourant (IphN) en fonction de l'énergie et du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 303 h sous faible  $P(O_2)$ .

Le photocourant est normalisé à la valeur maximale mesurée sur cet échantillon.

comportement modèle d'un semi-conducteur où, dans le cas présent, un palier serait attendu à partir d'un certain potentiel. À partir de  $-140$  mV/ESM et pour les potentiels croissants le photocourant diminue, s'éloignant du comportement modèle ; cette diminution du photocourant a déjà été remarquée dans la littérature pour des films passifs ou des couches d'oxyde minces et serait due à des recombinaisons de surface des porteurs de charges électroniques [Loucif, 2012].

### Évolution du photocourant en fonction de l'énergie

La [figure 6.8](#) présente l'évolution du photocourant en fonction de l'énergie pour différents potentiels appliqués. Les courbes sont normalisées à leur maximum pour être facilement comparées. Quel que soit le potentiel imposé, l'allure des courbes est similaire. Trois contributions peuvent être dégagées de ces données. Une contribution faible (correspondant à environ 2% du photocourant maximal mesuré à chaque potentiel) mais significative est présentée dans l'encart de la [figure 6.8](#) sous forme d'une "bosse" de photocourant pour une énergie comprise entre 2,65 et 2,8 eV. Compte tenu d'une part de la forte intensité des photocourants mesurés à haute énergie (donc à faible longueur d'onde) et d'autre part du fait que la contribution des harmoniques de faibles longueurs d'onde — inhérente à l'utilisation d'un monochromateur — peut-être significative lorsque le photocourant est faible ou nul, le photocourant mesuré entre 2,65 et 2,8 eV est attribué à ce phénomène et ne semble pas représentatif des propriétés de la couche d'oxyde



étudiée. Deux autres contributions, respectivement appelés  $C1$  et  $C2$ , sont repérables à des ruptures de pente aux alentours de 3 et 4 eV.

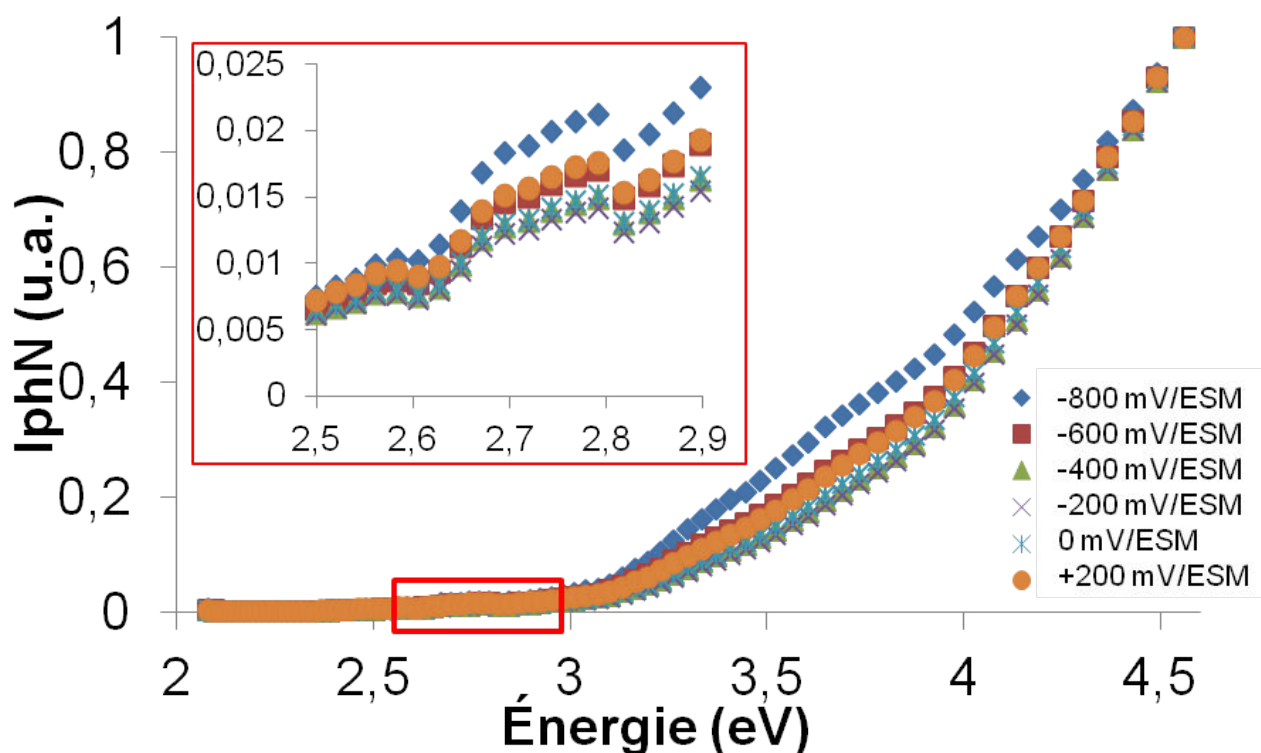


FIGURE 6.8 – Évolution du photocourant ( $I_{phN}$ ) en fonction de l'énergie pour différents potentiels appliqués à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 303 h sous faible  $P(O_2)$ .

Le photocourant est normalisé à un potentiel donné, à la valeur maximale mesurée pour ce potentiel.

Afin d'évaluer le gap correspondant aux oxydes associés, le tracé de la transformée linéaire<sup>2</sup> du photocourant est présenté en [figure 6.9](#). Grâce aux droites tracées en noir sur ce graphique et à leurs origines matérialisées par les lignes en pointillés rouges, les gaps correspondant à ces deux contributions peuvent être évalués à 3,1 eV pour  $C1$  et 3,9 eV pour  $C2$ . Le premier est typique de la chromine ( $Cr_2O_3$ ) [Henry et al., 2000; Marchetti et al., 2010; Madi et al., 2014]. Le second gap (3,9 eV) est plus élevé que la valeur classiquement reportée dans la littérature (3,5-3,7 eV) pour la deuxième contribution associée à  $Cr_2O_3$  [Henry et al., 2000; Madi et al., 2014]. Toutefois, les caractérisations présentées au chapitre 5 ont montré la présence de manganèse dans la couche d'oxyde sous forme de  $MnCr_2O_4$ ; l'oxyde  $NiCr_2O_4$ , également de structure spinelle, présentant un gap aux alentours de 3,9-4,1 eV [Marchetti et al., 2010; Madi et al., 2014], la présence de  $MnCr_2O_4$  au sein de la couche d'oxyde pourrait expliquer pourquoi le gap associé à la contribution  $C2$  est plus élevé que les valeurs classiquement reportées pour la seconde contribution de la chromine.

<sup>2</sup>Calculée pour les transitions électroniques indirectes, c'est-à-dire  $n = 2$  comme présentée en [équation \(3.7\)](#) page 52.

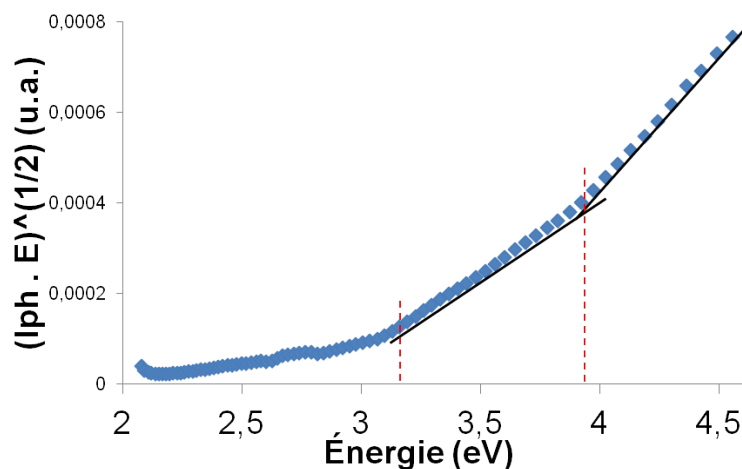


FIGURE 6.9 – Évolution de la transformée linéaire du photocourant  $((I_{ph} \cdot E)^{1/2})$  en fonction de l'énergie, pour un potentiel appliqué de -200 mV/ESM, obtenue sur un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis oxydé 303 h sous faible  $P(O_2)$ .

### Évolution du photocourant en fonction du potentiel

Pour déterminer quel est le type de semi-conduction associé aux contributions  $C1$  et  $C2$ , l'étude doit désormais maximiser le photocourant associé à ces deux contributions (afin d'avoir le meilleur rapport signal/bruit) tout en permettant leur séparation (donc en ne considérant que des énergies inférieures à la contribution suivante s'il y en a une). Ainsi la [figure 6.10](#) présente l'évolution du photocourant et de sa phase en fonction du potentiel pour une énergie de 3,7 eV (respectivement 4,6 eV) pour la contribution  $C1$  (respectivement  $C2$ ). Dans les deux cas, le photocourant croît lorsque le potentiel augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un potentiel de -140 mV/ESM ([figures 6.10a et 6.10c](#)). De plus, le signe du photocourant ne change pas sur la plage de potentiel étudiée : aucune variation marquante de la phase n'est observable ([figures 6.10b et 6.10d](#)). L'oxyde majoritairement constitué de chromine présent sur un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 303 h sous faible  $P(O_2)$  est un semi-conducteur de type-n.



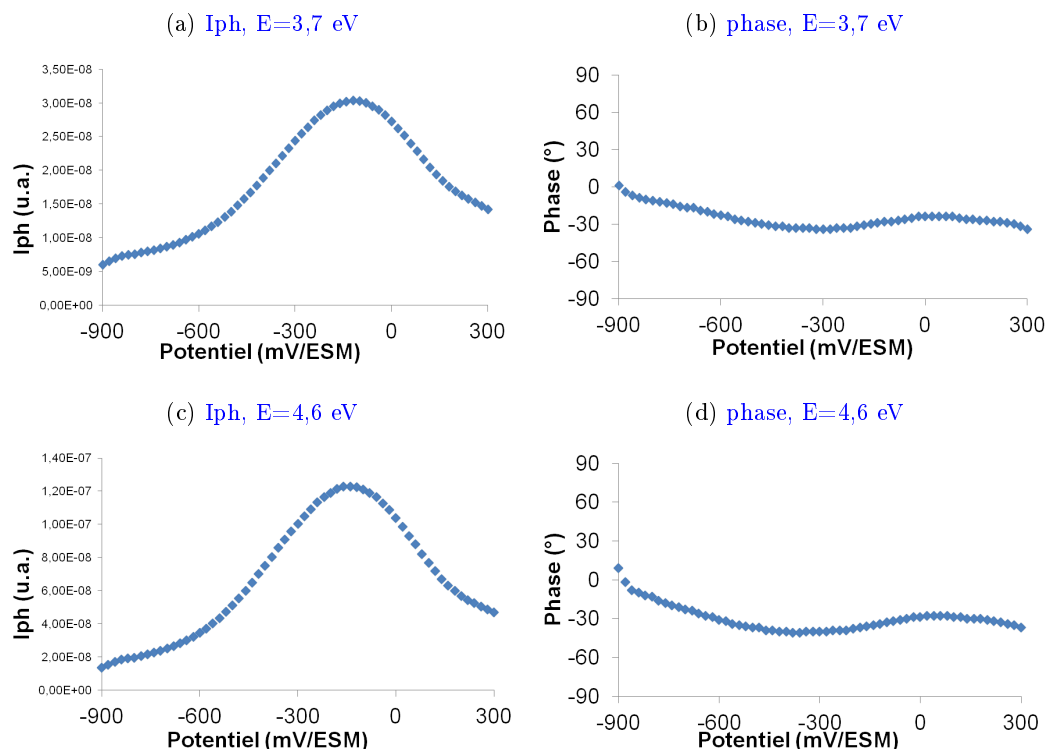


FIGURE 6.10 – Évolution du photocourant ( $I_{ph}$ ) et de la phase en fonction du potentiel appliqué pour un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 303 h sous faible  $P(O_2)$ .

## Bilan

Les caractérisations photoélectrochimiques réalisées sur un alliage 690 poli miroir après environ 300 h d'oxydation à faible  $P(O_2)$  à 700 °C indiquent que l'oxyde développé dans ces conditions présente deux contributions semi-conductrices  $C1$  à 3,1 eV et  $C2$  à 3,9 eV de type-n. Il a été montré au chapitre 5 que cette couche d'oxyde est majoritairement constituée d'oxyde, mais présenté également des cristallites de  $MnCr_2O_4$  à l'interface externe. Le paragraphe 6.1.1 de ce chapitre faisant état d'une croissance cationique de cette couche d'oxyde, il est possible de conclure que la diffusion des cations de chrome en position interstitielle (notés  $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ) dans le réseau de la chromine est responsable de sa croissance. Dans une moindre mesure, des atomes de manganèse en position interstitielle (notés  $Mn_i^{\bullet\bullet}$ ) participent, avec des cations de chrome en position interstitielle (notés  $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ), à la croissance de la chromite de manganèse ( $MnCr_2O_4$ ).

### 6.1.2.1.b Effet de l'état de surface

Afin d'étudier un éventuel effet de l'état de surface de l'alliage 690 avant l'oxydation sur les propriétés semi-conductrices de la couche d'oxyde, la [figure 6.11](#) présente pour différents potentiels l'évolution du photocourant normalisé en fonction de l'énergie, pour un échantillon en alliage 690 ayant subi un laminage à 40% puis un polissage avec un papier SiC de grade 1200 et enfin une exposition d'environ 300 h sous faible  $P(O_2)$  à 700 °C. L'allure de ces courbes est similaire à celle présentée dans la [figure 6.8](#) dans le cas d'un état de surface poli miroir, les conditions d'oxydation étant similaires. Une caractérisation photélectrochimique complète de cet échantillon est présentée de façon détaillée en annexe en page 207.

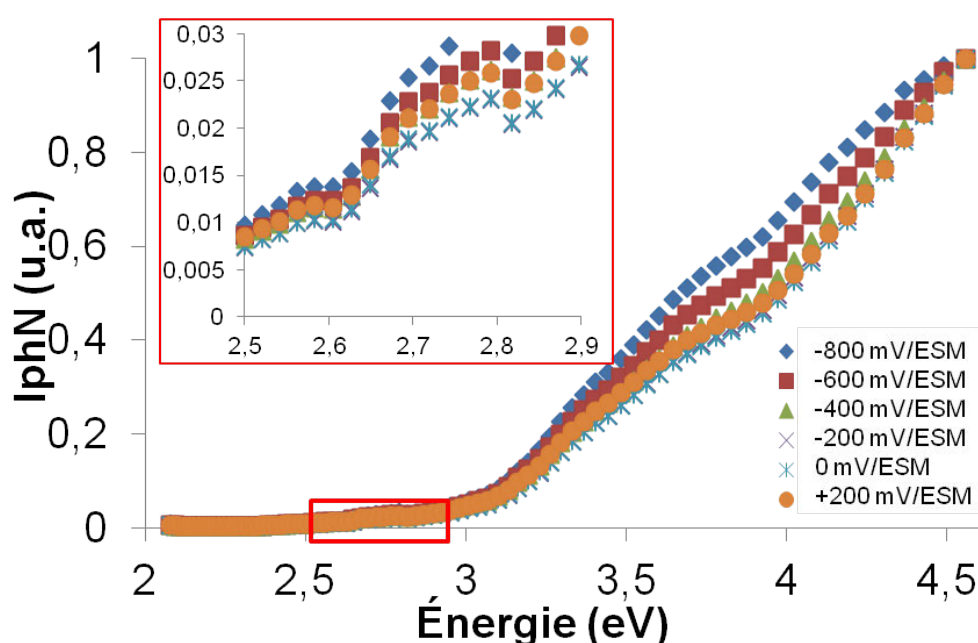


FIGURE 6.11 – Évolution du photocourant en fonction de l'énergie pour différents potentiels appliqués à un échantillon d'alliage 690 laminé à 40% puis poli 1200 et oxydé 275 h sous faible  $P(O_2)$ .

Le photocourant est normalisé, à un potentiel donné, à la valeur maximale mesurée pour ce potentiel.

Les contributions  $C1$  et  $C2$  trouvées dans le cas précédent pour un état de surface poli miroir, sont également présentes dans le cas de cet échantillon. Sur la [figure 6.11](#), une petite différence au niveau de la contribution  $C1$  peut être notée par rapport à la même contribution dans le cas précédent : pour cet état de surface, la contribution  $C1$  semble s'infléchir un peu avant le passage à la contribution  $C2$  à partir d'une énergie de 3,5 eV environ.

Cet échantillon présente *in fine* deux contributions  $C1$  à 3,1 eV et  $C2$  à 3,9 eV typiques de la présence d'une couche d'oxyde constituée principalement de chromine ( $Cr_2O_3$ ) et pouvant contenir une minorité de  $MnCr_2O_4$ . Cette couche présente de plus une semi-conduction de

type-n (cf. annexe 9.6.1 en page 207). **L'état de surface initial ne semble pas influencer les caractéristiques semi-conductrices de la couche d'oxyde obtenue.**

### 6.1.2.2 Effet de la $P(O_2)$

#### 6.1.2.2.a Cas d'une oxydation d'environ 300 h

Afin d'avoir une première vision globale des évolutions du photocourant en fonction de l'énergie lumineuse et du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir et oxydé environ 300 h sous forte  $P(O_2)$ , la [figure 6.12](#) présente une cartographie tridimensionnelle du comportement photoélectrochimique d'un tel échantillon. Il est tout d'abord notable que la présente cartographie est plus complexe que celle obtenue pour un échantillon oxydé sous faible  $P(O_2)$  ([figure 6.7](#)). L'évolution la plus marquante dans la [figure 6.12](#) se situe vers les hautes énergies où le photocourant croît quand le potentiel décroît : le signal le plus intense est obtenu pour un potentiel appliqué de -560 mV/ESM à une énergie de 4,6 eV. Un photocourant qui augmente vers les potentiels cathodiques est *a priori* caractéristique d'une semi-conduction de type-p. Deux autres valeurs peuvent être remarquées : pour une énergie d'environ 3,7 eV, le photocourant atteint un maximum local pour un potentiel appliqué de 0 mV/ESM et enfin pour des potentiels très négatifs, un photocourant significatif est clairement détecté dès 2,0 eV.

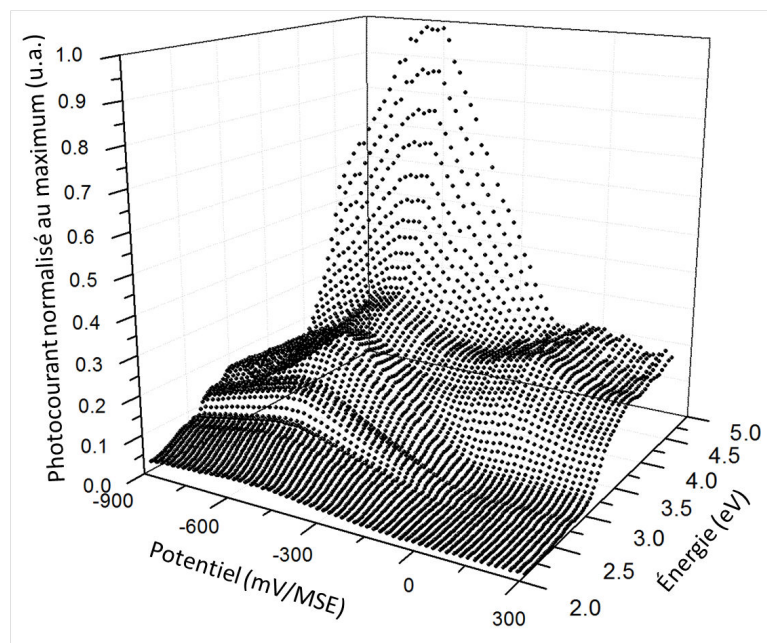


FIGURE 6.12 – Cartographie tridimensionnelle de l'évolution du photocourant en fonction de l'énergie et du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis oxydé 292 h sous forte  $P(O_2)$ .  
Le photocourant est normalisé à la valeur maximale mesurée sur cet échantillon.

La différence entre les oxydations effectuées sous faible et forte  $P(O_2)$  est mise en avant par la [figure 6.13](#) qui donne les évolutions du photocourant normalisé en fonction de l'énergie pour divers potentiels. Alors que dans le cas d'un échantillon oxydé sous faible  $P(O_2)$ , le signal aux faibles énergies n'atteint pas les trois pour-cents entre 2,5 et 3 eV, il peut atteindre, comme le montre la [figure 6.13](#), jusqu'à 30% de l'intensité du signal total pour l'échantillon oxydé sous forte  $P(O_2)$ . Il y a donc indéniablement au moins une contribution ( $C3$ ) notable aux faibles énergies. Elle sera considérée comme unique et son gap caractéristique est déterminé à l'aide de la transformée linéaire présentée en [figure 6.14a](#). Deux familles de courbes se distinguent également sur la [figure 6.13](#) puisque les courbes de photocourant en fonction de l'énergie ne présentent pas la même allure selon que le potentiel appliqué est inférieur ou supérieur à  $-200$  mV/ESM. La transformée linéaire est donc traitée pour deux potentiels imposés différents afin que les différents gaps soient extraits des domaines d'étude où ils sont le plus facilement observables. La [figure 6.14a](#) donne accès aux gaps de faible énergie et la [figure 6.14b](#) au gap de plus haute énergie.

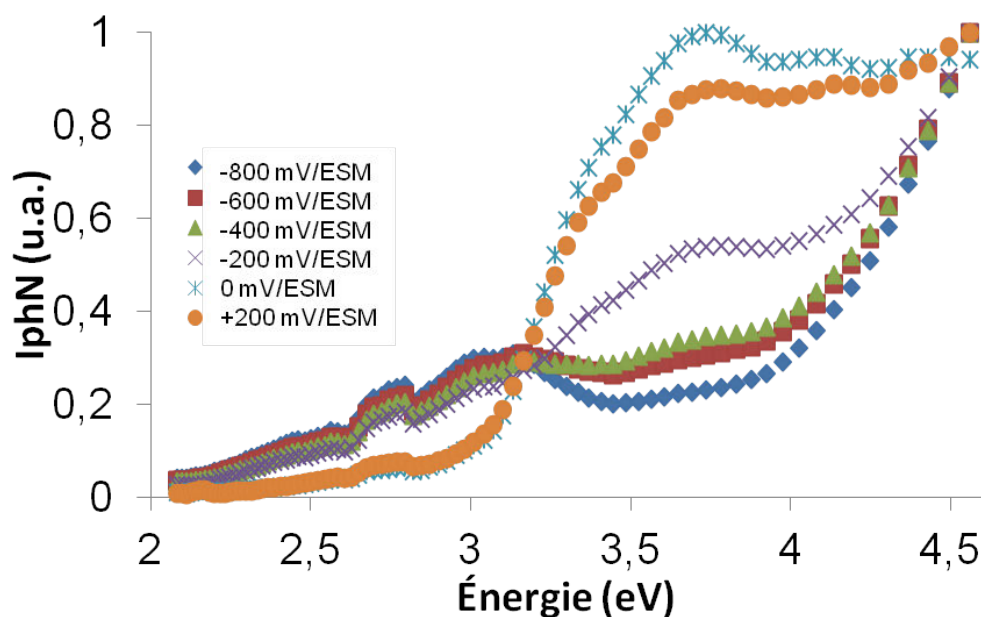


FIGURE 6.13 – Évolution du photocourant en fonction de l'énergie pour différents potentiels appliqués à un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis oxydé 292 h sous forte  $P(O_2)$ .

Le photocourant est normalisé, à un potentiel donné, à la valeur maximale mesurée pour ce potentiel.

La [figure 6.14](#) permet donc d'extraire clairement trois valeurs de gaps caractéristiques : comme dans le cas d'un échantillon oxydé sous faible  $P(O_2)$  et grâce aux caractérisations précédentes réalisées dans ce travail, les gaps pour les contributions  $C1$  et  $C2$  de 3,1 eV et 4,1 eV semblent être révélateurs d'une présence de la chromine et d'une faible quantité de  $MnCr_2O_4$ .

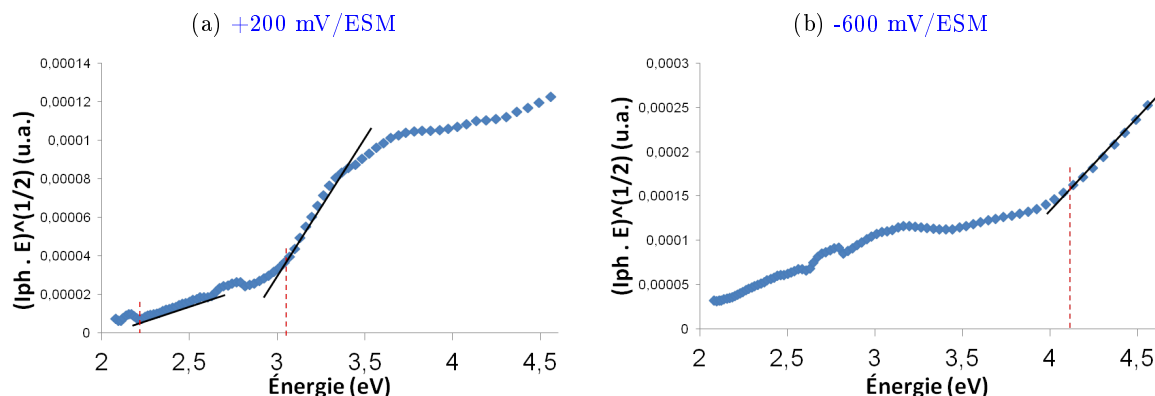


FIGURE 6.14 – Évolution de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour des potentiels appliqués de +200 mV/ESM et -600mV/ESM à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 292 h sous forte  $P(O_2)$ .

En revanche, une contribution supplémentaire  $C3$  apparaît : aux faibles énergies, un gap de 2,2 eV est clairement visible ; cette valeur peut être rapprochée de celle d'un autre spinelle contenant du nickel et du fer de type  $NiFe_2O_4$  dont le gap renseigné dans la littérature varie entre 2,0 et 2,2 eV ([Marchetti et al., 2010; Madi et al., 2014]), et dont la formation sous forte  $P(O_2)$  a été mise en évidence au chapitre 5.

Afin de déterminer à quel type de semi-conduction correspondent ces différentes contributions, la [figure 6.15](#) présente les évolutions du photocourant et de sa phase en fonction du potentiel pour des énergies données. Les comportements semi-conducteurs sont ainsi étudiés par gamme d'énergie.

Dans les trois cas ([figures 6.15b, 6.15d et 6.15f](#)) l'évolution de la phase en fonction du potentiel met en évidence une variation de l'angle de déphasage dont l'amplitude est supérieure à  $90^\circ$ . Celle-ci révèle un changement dans le type de semi-conduction de la couche d'oxyde. Sur les [figures 6.15a et 6.15e](#), la semi-conduction de type-p est prédominante de façon nette (croissance du photocourant entre -80 mV/ESM et -560 mV/ESM) même si une contribution de type-n apparaît (observation d'un plateau pouvant atteindre 30% du photocourant maximum, et s'étalant sur une gamme de potentiel allant de 0 mV/ESM à 300 mV/ESM environ). En revanche, le cas de la [figure 6.15c](#) est plus proche du comportement d'un isolant puisque les comportements semi-conducteurs type-n et type-p sont tous les deux présents et que les intensités de leur photocourant maximum sont proches [Henry et al., 2000; Galerie et al., 2005].

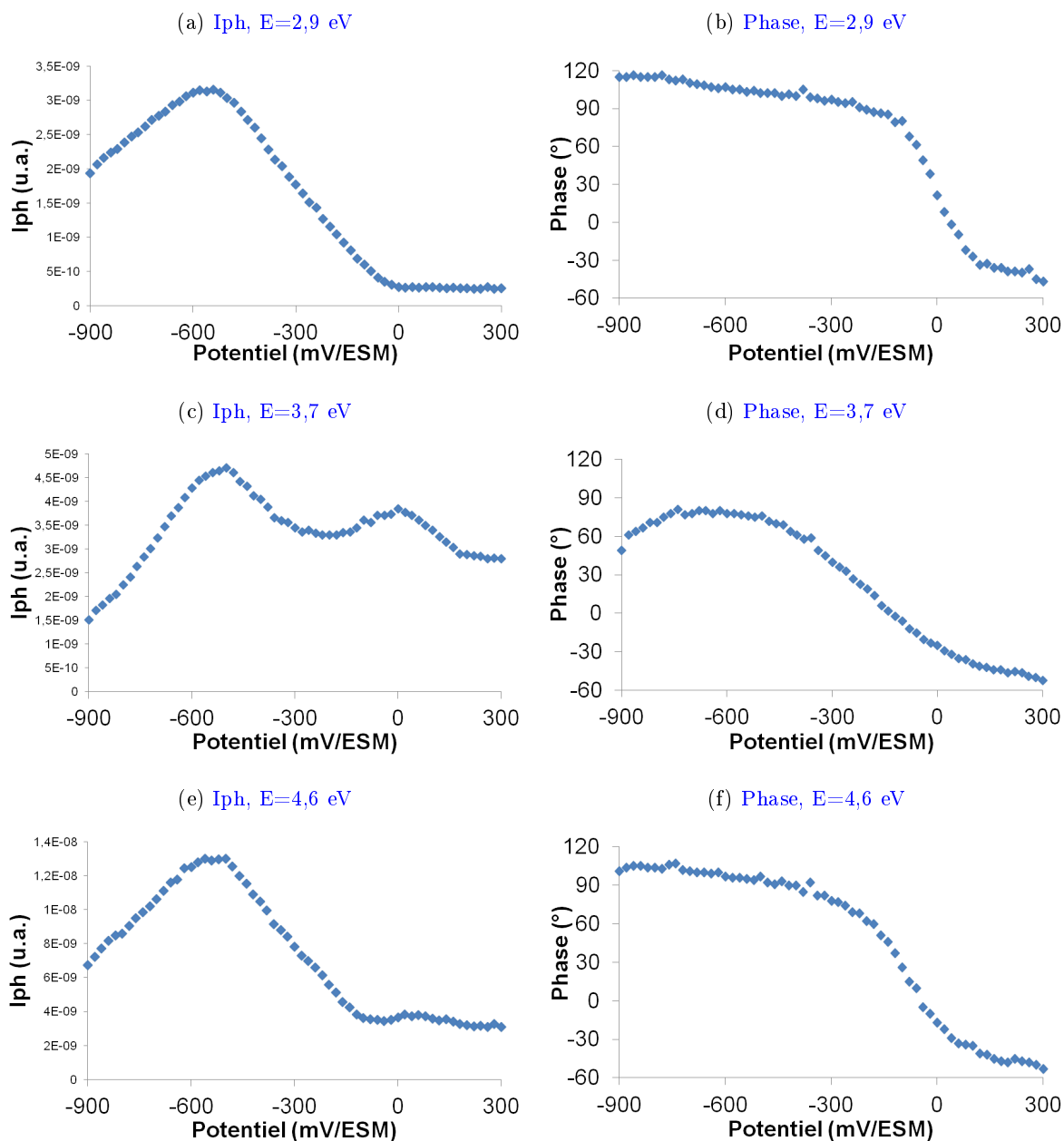


FIGURE 6.15 – Évolution du photocourant et de sa phase en fonction du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis oxydé 292 h sous forte  $P(O_2)$ .

## Bilan

Les caractérisations photoélectrochimiques réalisées après environ 300 h d'oxydation à forte  $P(O_2)$  à 700 °C indiquent que l'oxyde développé dans ces conditions présente une contribution  $C_3$  à 2,2 eV et les deux contributions  $C_1$  à 3,1 eV et  $C_2$  à 4,1 eV. Alors que les contributions  $C_1$  et  $C_2$  mises en évidence sur les échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$  étaient de type-n, ces deux contributions, ainsi que la contribution  $C_3$ , présentent un caractère semi-conducteur majoritairement de type-p, lorsque la couche d'oxyde est formée sous forte  $P(O_2)$ .

La croissance de cette couche d'oxyde, principalement constituée de  $Cr_2O_3$ , est majoritairement cationique. Il peut ainsi être conclu que la diffusion des lacunes de chrome (notées  $V'''_{Cr}$ ) au sein du réseau de la chromine joue un rôle fondamental dans la croissance de cette couche sous forte  $P(O_2)$ .

#### 6.1.2.2.b Effet de la durée d'oxydation sous forte $P(O_2)$

L'effet de la durée d'oxydation n'a été étudié que sous forte  $P(O_2)$ . L'étude photoélectrochimique détaillée d'un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis oxydé 68 h sous forte  $P(O_2)$  est présentée en annexe en page 208. Les courbes de la [figure 6.16](#) présentent l'allure typique en "V" d'un comportement isolant mêlant à intensité comparable des comportements semi-conducteurs de type-n et de type-p. La variation de la phase dépassant les 90°, le changement dans le type de semi-conduction est confirmé comme dans le cas d'un échantillon ayant subi une oxydation similaire pour un temps quatre fois plus long. La présence de contributions de type-n et de type-p d'intensité comparable apparaît clairement quels que soient les potentiels et les énergies considérés (dans la gamme des valeurs étudiées dans ce travail).

Au vu des résultats comparatifs entre deux échantillons oxydés sous forte  $P(O_2)$  pour deux durées différentes, la contribution de type-n tend à s'estomper au fur et à mesure de l'augmentation de la durée de l'oxydation. Toutefois, des essais à des temps plus courts à forte  $P(O_2)$  et des essais pour étudier l'évolution temporelle d'un échantillon oxydé sous faible  $P(O_2)$  permettraient d'avoir une meilleure compréhension du phénomène constaté dans ce dernier paragraphe.

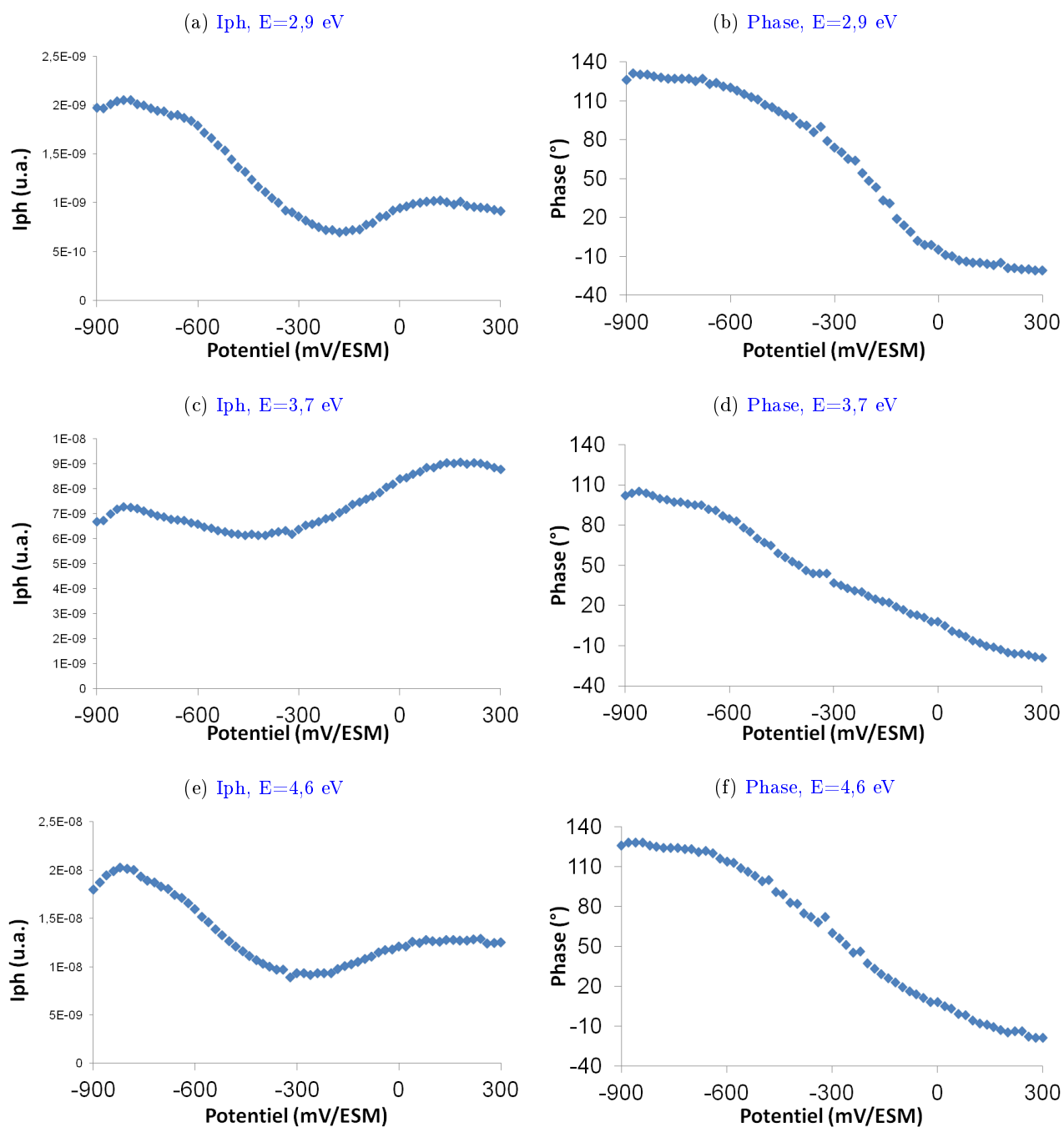


FIGURE 6.16 – Évolution du photocourant et de sa phase en fonction du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 68 h sous forte  $P(O_2)$ .



## Bilan

Une oxydation sous faible  $P(O_2)$  sur un alliage 690 présentant un état de surface poli miroir ou laminé à 40% puis poli 1200 conduit à la formation d'un oxyde dont la semi-conduction est majoritairement de type-n. Associée à une croissance majoritairement cationique, ce résultat permet de proposer que les défauts majoritaires responsables de l'établissement de la couche d'oxyde (constituée majoritairement de chromine ( $Cr_2O_3$ ) et de cristallites de chromite de manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) dans sa partie externe) sont des cations de chrome et de manganèse interstitiels  $Cr_i^{\bullet\bullet}$  et  $Mn_i^{\bullet\bullet}$ .

Dans le cas d'une couche établie sous forte  $P(O_2)$ , bien que la semi-conduction soit majoritairement de type-p (impliquant un rôle prépondérant des lacunes de chrome ( $V_{Cr}'''$ )), une composante de type-n est présente. Cette dernière est d'autant plus importante que l'oxydation est peu avancée laissant supposer un rôle possible des cations interstitiels  $Cr_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Mn_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Fe_i^{\bullet\bullet}$  et  $Ni_i^{\bullet\bullet}$  particulièrement marqué aux premiers instants de l'oxydation. Les différences de type de semi-conduction constatées entre les échantillons obtenus sous faible et forte  $P(O_2)$  soulignent une différence de mécanisme de croissance de la couche d'oxyde selon l'atmosphère à laquelle un échantillon d'alliage 690 est exposé à une température de 700 °C.

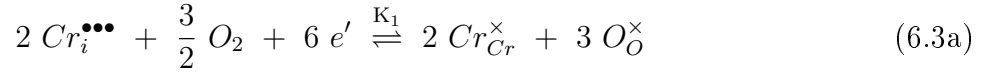
### 6.1.2.3 Diagramme de prédominance des défauts

La croissance d'une couche d'oxyde obtenue sur un alliage 690 poli miroir à 700 °C est de type cationique. Pour simplification, et puisque c'est le constituant majeur de la couche d'oxyde obtenue, seul le cas de la chromine sera envisagé dans cette partie des travaux. Deux défauts ponctuels sont à considérer pour une croissance de type cationique : les cations de chrome interstitiels notés  $Cr_i^{\bullet\bullet}$  et les lacunes de chrome notées  $V_{Cr}'''$ .

#### 6.1.2.3.a Le défaut ponctuel majoritaire est un chrome interstitiel

L'équilibre faisant intervenir le chrome interstitiel et le dioxygène a lieu à l'interface externe ; il est donné par l'équation (6.3a) dont la loi d'action de masse (6.3b) est déduite. L'utilisation

de la relation d'électroneutralité (6.3c) permet ensuite de résoudre le système d'équation et de trouver que, comme le montre l'équation (6.3e), la concentration en cations de chrome interstitiels est proportionnelle à  $P(O_2)^{-3/16}$ .



$$K_1 = \frac{1}{[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]^2 \cdot [e']^6 \cdot P(O_2)^{3/2}} \quad (6.3b)$$

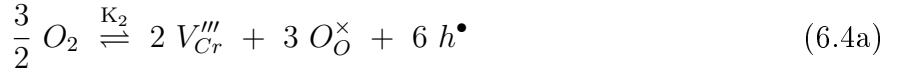
$$3 [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] = [e'] \quad (6.3c)$$

$$K_1 = \left(\frac{1}{3}\right)^{-6} \cdot [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]^{-8} \cdot P(O_2)^{-3/2} \quad (6.3d)$$

$$[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] \propto P(O_2)^{-3/16} \quad (6.3e)$$

#### 6.1.2.3.b Le défaut ponctuel majoritaire est une lacune de chrome

Grâce à un raisonnement similaire à celui mené dans le paragraphe précédent, l'équation (6.4e) montre que la concentration en lacunes de chrome est proportionnelle à  $P(O_2)^{+3/16}$ .



$$K_2 = [V_{Cr}''']^2 \cdot [h^\bullet]^6 \cdot P(O_2)^{-3/2} \quad (6.4b)$$

$$3 [V_{Cr}'''] = [h^\bullet] \quad (6.4c)$$

$$K_2 = 3^6 \cdot [V_{Cr}''']^8 \cdot P(O_2)^{-3/2} \quad (6.4d)$$

$$[V_{Cr}'''] \propto P(O_2)^{+3/16} \quad (6.4e)$$

#### 6.1.2.3.c Établissement d'un diagramme de Prédominance

Les relations (6.3e) et (6.4e) permettent de voir que les concentrations en cations de chrome interstitiels ( $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ) et en lacunes de chrome ( $V_{Cr}'''$ ) sont liées à la  $P(O_2)$ . Un diagramme de prédominance représentant en échelle logarithmique la concentration en défauts en fonction  $P(O_2)$  constitue la figure 6.17. Les valeurs utilisées pour tracer ce diagramme sont arbitraires et ses axes ne sont par conséquent pas gradués. Seules les variations relatives et les informations pouvant être extraites de l'allure générale du diagramme de la figure 6.17 sont à considérer.

En considérant seulement une chromine à croissance cationique, la figure 6.17 montre donc qu'à faible  $P(O_2)$  le défaut majoritaire responsable de la croissance de la couche est le chrome

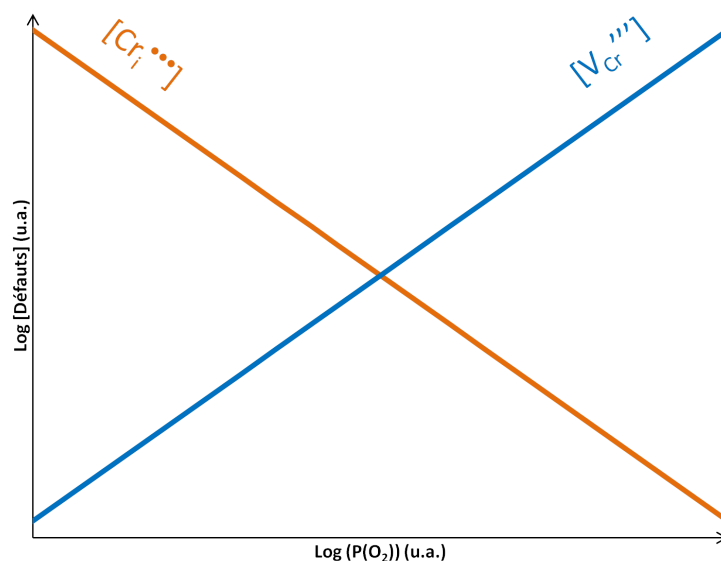


FIGURE 6.17 – Diagramme de prédominance des concentrations en  $Cr_i^{•••}$  et en  $V_{Cr}'''$  en fonction de  $P(O_2)$ .

interstitiel alors qu'à forte  $P(O_2)$  ce sont majoritairement les lacunes de chrome qui participent à la croissance de la couche d'oxyde. Le résultat obtenu précédemment est donc confirmé ici concernant la couche de chromine : sous faible  $P(O_2)$ , celle-ci présente un caractère semi-conducteur de type-n majoritaire alors que sous forte  $P(O_2)$  le caractère semi-conducteur de type-p devient prépondérant.

## 6.2 Rôle de la $P(O_2)$ sur la composition de la couche d'oxyde

### 6.2.1 Rôle de la dissociation du dioxygène sur la croissance des couches d'oxyde

Les chapitres précédents ont montré une différence majeure dans la composition de l'oxyde formé sur de l'alliage 690 exposé à 700 °C selon que la  $P(O_2)$  utilisée est forte ou faible. La présence de nickel et de fer au voisinage de l'interface externe de la couche d'oxyde est avérée lors d'une oxydation sous forte  $P(O_2)$  mais ces deux éléments sont absents sous faible  $P(O_2)$ . La présente partie se propose d'expliquer ce résultat par le biais de la dissociation d'oxygène à la surface de l'alliage lors de la formation de l'oxyde. L'hypothèse présentée ici est qu'à faible  $P(O_2)$  il n'y a localement pas assez d'oxygène disponible pour oxyder les éléments moins oxydables de l'alliage que sont le nickel et le fer ; sous forte  $P(O_2)$ , cette restriction n'existe pas et tous les éléments de l'alliage peuvent être oxydés.

Cette partie se propose de modifier la surface de l'alliage 690 afin de vérifier si l'hypothèse précédente est valide. Dans un premier temps, la dissociation du dioxygène va être diminuée

pendant une oxydation sous forte  $P(O_2)$ . L'or est supposé être un mauvais catalyseur pour la dissociation du dioxygène [Anghel and Dong, 2007]. Ainsi, si l'hypothèse initiale est vérifiée, malgré l'utilisation d'une forte  $P(O_2)$  après avoir déposé de l'or en surface moins d'oxygène sera dissocié en surface, et ni le fer ni le nickel ne pourront s'oxyder. Dans un second temps, la dissociation du dioxygène va être catalysée lors d'une oxydation sous faible  $P(O_2)$ . Le ruthénium (Ru) est connu pour être un bon catalyseur de la dissociation du dioxygène [Anghel and Dong, 2007] et ainsi, dans le cas où l'hypothèse est vérifiée, même avec une faible  $P(O_2)$ , avec la présence d'un dépôt de Ru il y aura suffisamment d'oxygène disponible pour oxyder le fer et le nickel.

### 6.2.1.1 Diminution de la dissociation surfacique de $O_2$

L'influence d'un dépôt discontinu de 30 nm d'or sur la composition de la couche d'oxyde obtenue après une exposition d'environ 300 h à forte  $P(O_2)$  est exposée sur la [figure 6.18](#). Les oxydes obtenus sur deux échantillons exposés dans des conditions similaires de forte  $P(O_2)$  pour des durées équivalentes avec ou sans dépôt d'or y sont comparés.

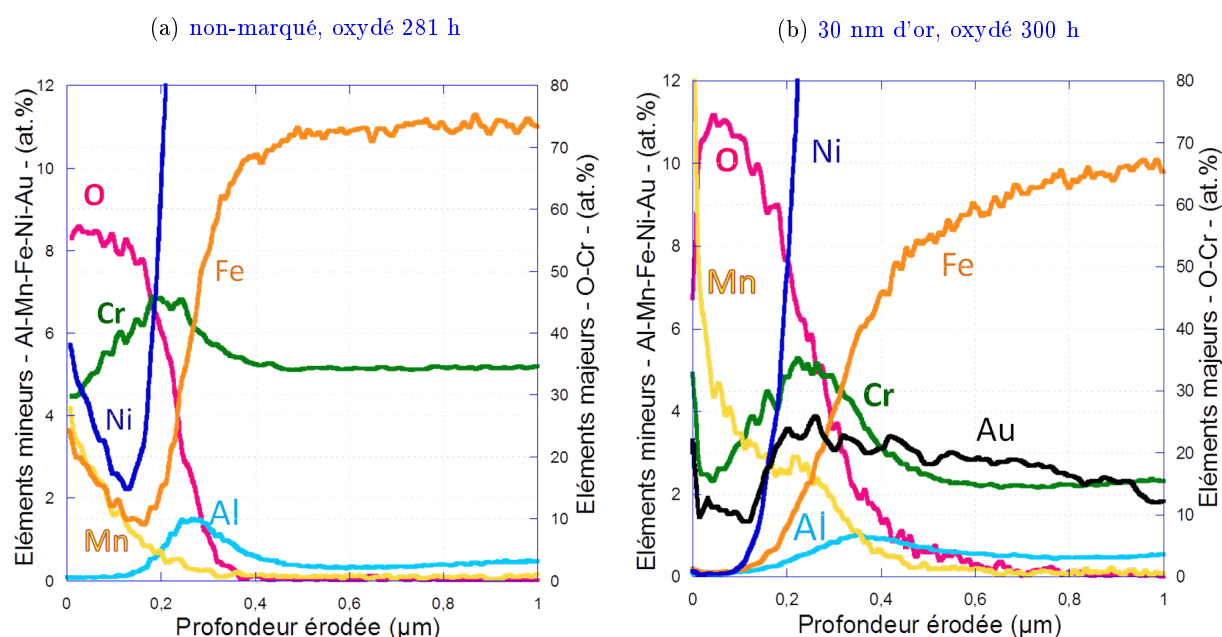


FIGURE 6.18 – Spectres SDL obtenus pour deux échantillons d'alliage 690 poli miroir puis oxydés environ 300 h sous forte  $P(O_2)$ .

La composition de l'oxyde obtenu sur un échantillon poli miroir puis oxydé sous forte  $P(O_2)$  est présentée en [figure 6.18a](#). Cette analyse en profondeur est tout à fait similaire à celle obtenue dans le chapitre 5 en p.113 : une couche d'oxyde riche en chrome avec du manganèse, du fer et

du nickel en partie externe est mise en évidence. En revanche, le résultat obtenu en [figure 6.18b](#) sur un échantillon doré puis oxydé sous forte  $P(O_2)$  est plus original par rapport aux résultats du chapitre 5 : la présence de fer et de nickel dans la partie externe de la couche d'oxyde — jusqu'à présent différence clé entre les deux types d'atmosphères oxydantes utilisées — n'est plus observée. L'or a empêché (ou du moins très fortement ralenti la cinétique de) la croissance de la partie externe de la couche d'oxyde présentant ces éléments. Une légère zone un peu plus riche en manganèse dans la couche d'oxyde, en amont de l'interface oxyde/substrat est également visible.

La présence d'or en surface a permis d'éliminer le fer et le nickel de la composition de l'oxyde obtenu sous forte  $P(O_2)$ . La dissociation de l'oxygène en présence d'or ne semble plus suffisante pour oxyder tous les éléments oxydables présents et une sélection s'opère pour ne former plus que des oxydes de chrome et de manganèse. La comparaison des [figures 6.18a et 6.18b](#) montre d'ailleurs que la quantité de manganèse est plus importante pour un échantillon doré que non-marqué : elle vaut respectivement 12 et 5 at.% dans la partie de la plus externe de la couche d'oxyde. Cette augmentation de la teneur en manganèse montre que la diminution de la dissociation de l'oxygène aux premiers instants de l'oxydation profite à certains éléments du système : le manganèse étant plus oxydable que le nickel et le fer, cet élément est oxydé de manière préférentielle.

Cela indique, en outre, que la sélection des espèces métalliques qui sont oxydées préférentiellement est déterminée aux premiers instants de l'oxydation. La croissance de la couche d'oxyde étant externe, l'or est rapidement recouvert par la couche d'oxyde formée aux premiers instants, isolant ainsi le marqueur et l'oxygène. Cependant, une fois l'or recouvert le comportement induit par la présence du marqueur se maintient : l'absence de fer et de nickel aux premiers instants entraîne l'absence de ces deux éléments tout au long de l'oxydation. L'oxydation du nickel et du fer n'a donc lieu qu'au début de l'oxydation.

Les photographies MEB de surface présentées dans la [figure 6.19](#) sont à mettre en regard de la [figure 5.1](#) en page 83. L'utilisation du marqueur d'or n'implique aucune différence morphologique après une oxydation d'environ 300 h sous faible ou forte  $P(O_2)$ .

#### 6.2.1.2 Augmentation de la dissociation surfacique de $O_2$

Afin de confirmer l'effet joué par la dissociation de l'oxygène dans la croissance de la couche d'oxyde, un autre marqueur est utilisé : il s'agit du ruthénium [Anghel and Dong, 2007]. Un essai est réalisé en déposant une couche discontinue de 30 nm de Ru sur un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis en l'oxydant sous faible  $P(O_2)$  pendant 270 h afin de le comparer à la

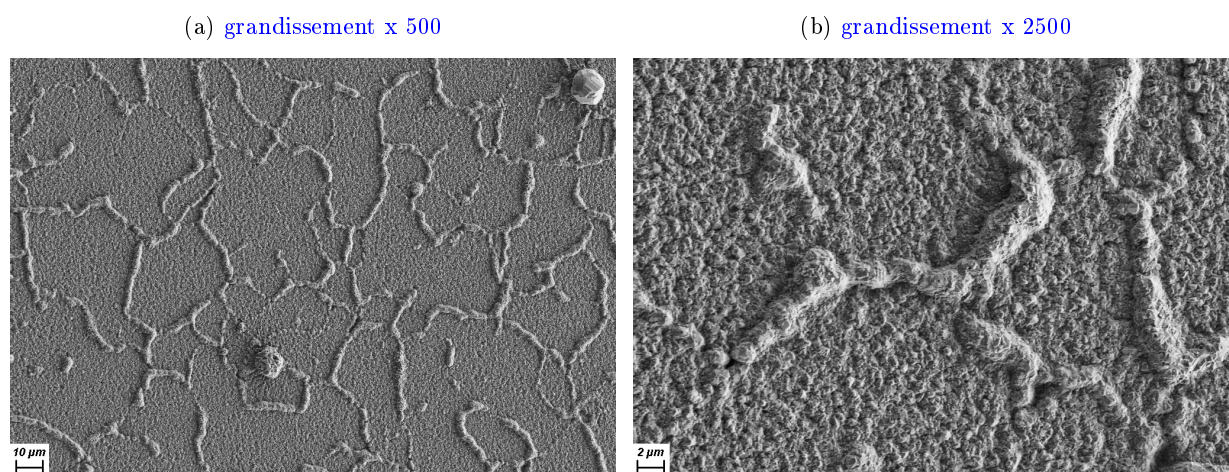


FIGURE 6.19 – Photographies MEB-FEG de la surface d'un échantillon recouvert de 30 nm d'or puis oxydé 300 h sous forte  $P(O_2)$  à différents grandissements.

majorité des caractérisations effectuées dans ces travaux.

La [figure 6.20](#) présente la morphologie surfacique d'un échantillon poli miroir, marqué au ruthénium puis oxydé. Aucune différence marquante n'est à signaler par rapport aux échantillons non-marqués présentés au chapitre précédent : les joints de grains sont toujours oxydés de façon préférentielle et présentent des protubérances, et la surface de l'oxyde apparaissant toujours nanocristallisée. Le ruthénium ne semble pas influencer la morphologie de surface de l'oxyde.

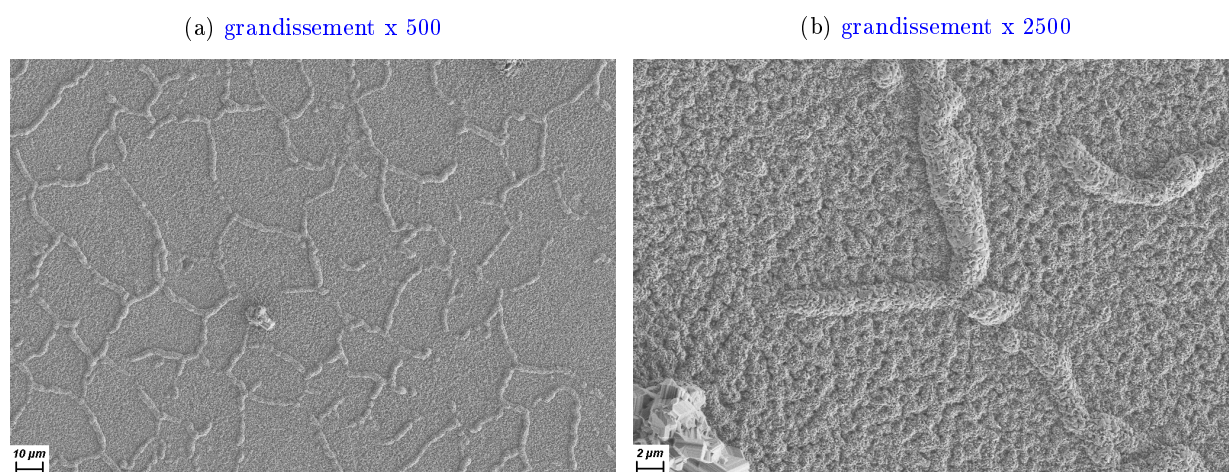


FIGURE 6.20 – Photographies MEB-FEG de la surface d'un échantillon recouvert de 30 nm de Ru puis oxydé 270 h sous faible  $P(O_2)$  à différents grandissements.

La [figure 6.21](#) compare deux profils SDL d'échantillons oxydés environ 300 h sous faible  $P(O_2)$  dont un seul ([figure 6.21a](#)) est marqué au ruthénium. L'oxyde obtenu en présence de



ruthénium reste principalement un oxyde riche en chrome avec une partie externe contenant du manganèse. Du fer et du nickel sont présents en plus dans la partie externe de la couche malgré l'utilisation d'une faible  $P(O_2)$ . Un pic de ruthénium est également visible au même endroit que celui d'aluminium à l'interface oxyde/alliage. Enfin, un troisième élément se retrouve présent en quantité notable à cette interface : en plus de sa présence systématiquement observée (et dans les quantités habituelles) dans la partie externe de la couche, le manganèse marque lui aussi l'interface oxyde/substrat.

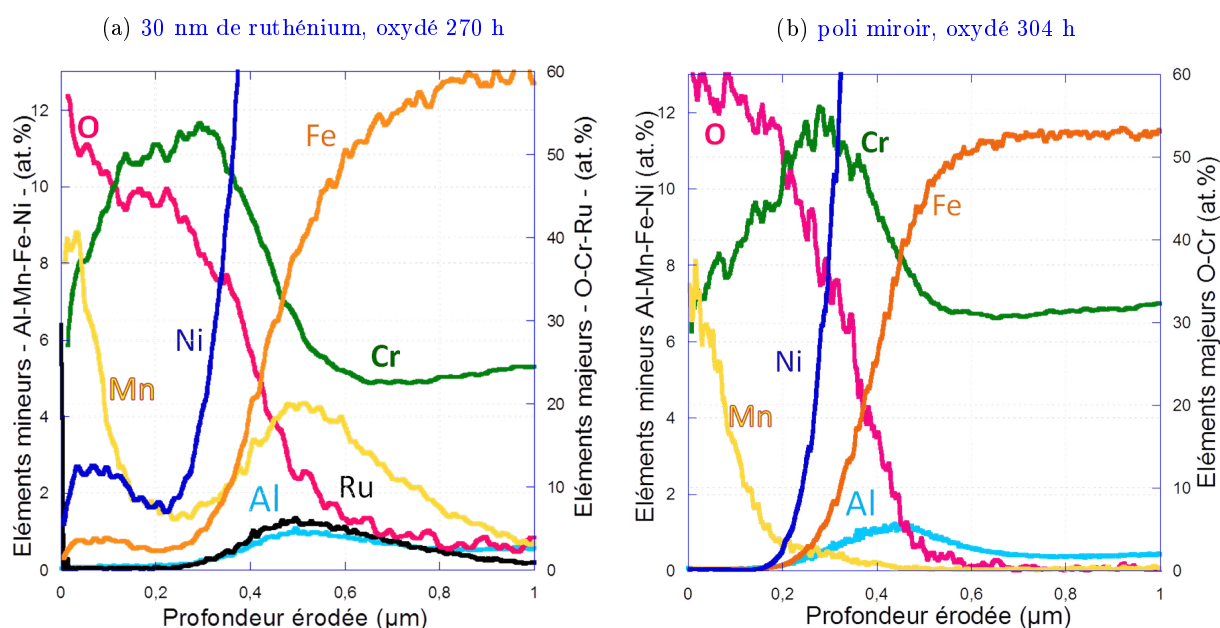


FIGURE 6.21 – Spectres SDL obtenus pour deux échantillons d'alliage 690 poli miroir puis oxydés sous faible  $P(O_2)$ .

Le ruthénium signale par son pic positionné à l'interface oxyde/substrat une croissance majoritairement cationique, confirmant ainsi le résultat obtenu avec le marqueur d'or. L'utilisation du ruthénium a permis d'intégrer à la couche d'oxyde des éléments habituellement non oxydés sous faible  $P(O_2)$ . La dissociation de l'oxygène semble donc bien avoir augmenté grâce au marqueur rendant l'oxydation sous faible  $P(O_2)$  moins sélective. Les teneurs de la couche n'atteignent cependant pas les 4% et 6% respectivement en fer et en nickel obtenus sous forte  $P(O_2)$  sur un échantillon poli miroir non-marqué<sup>3</sup>, mais les quantités détectées sont significatives. Il est permis de penser qu'à l'instar de l'aluminium très facilement oxydable qui s'associe à l'oxygène dès les premiers instants de l'expérimentation, le manganèse, grâce à la dissociation augmentée de l'oxygène en présence de ruthénium, adopte le même comportement.

<sup>3</sup>La [figure 5.21b](#) en page 113 peut servir de comparaison.

**Bilan**

L'or et le ruthénium ne peuvent vraisemblablement pas être considérés comme des marqueurs inertes dans les essais réalisés. Leur effet le plus marquant se retrouve dans la composition de la couche d'oxyde. Sans marqueur, la partie externe de la couche d'oxyde contient du nickel et du fer lorsqu'elle est obtenue sous forte  $P(O_2)$  mais aucun de ces deux éléments lors d'une oxydation sous faible  $P(O_2)$ .

L'or joue un rôle d'inhibiteur dans la dissociation surfacique du dioxygène. La présence d'or élimine le fer et le nickel de la couche d'oxyde obtenue sous forte  $P(O_2)$ .

Le ruthénium augmente la dissociation surfacique du dioxygène. L'ajout de cet élément sous forme de couche discontinue d'une épaisseur moyenne de 30 nm conduit à l'apparition de fer et de nickel dans la couche d'oxyde obtenue sous faible  $P(O_2)$ .

Compte tenu de la croissance cationique de la couche d'oxyde, ces effets semblent prépondérants aux premiers instants de l'oxydation de l'alliage 690.

## 6.2.2 Influence des marqueurs Au et Ru sur la cinétique d'oxydation

### 6.2.2.1 Effet du marquage à l'or

Des échantillons présentant des quantités d'or allant de seulement quelques monocouches à environ 30 nm d'épaisseur ont été oxydés sous faible  $P(O_2)$ . L'exemple d'un dépôt d'or de 2 nm d'épaisseur équivalente réalisé dans ces travaux est présenté en [figure 6.22](#). Ce dépôt cathodique a été réalisé avec une cible d'or dans un appareil de type *K975X Emitech* sous un courant de 100 mA.

Comme cela a été fait dans le chapitre 4 pour la [figure 4.4](#) en page 66, les différentes cinétiques d'oxydation obtenues pour les échantillons dorés sont comparées sur la [figure 6.23](#) et elles sont très proches quelle que soit la quantité d'or déposée; de plus, l'amplitude des incertitudes, évaluée à partir des échantillons non-marqués oxydés sous faible  $P(O_2)$  (cf. partie 4.1.2 en page 64), semble surestimée dans le cas présent. La [figure 6.23](#) montre que l'épaisseur déposée ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique d'oxydation sur la gamme allant de 2 nm à 30 nm d'or. La croissance de l'oxyde étant principalement cationique, l'oxyde va rapidement recouvrir



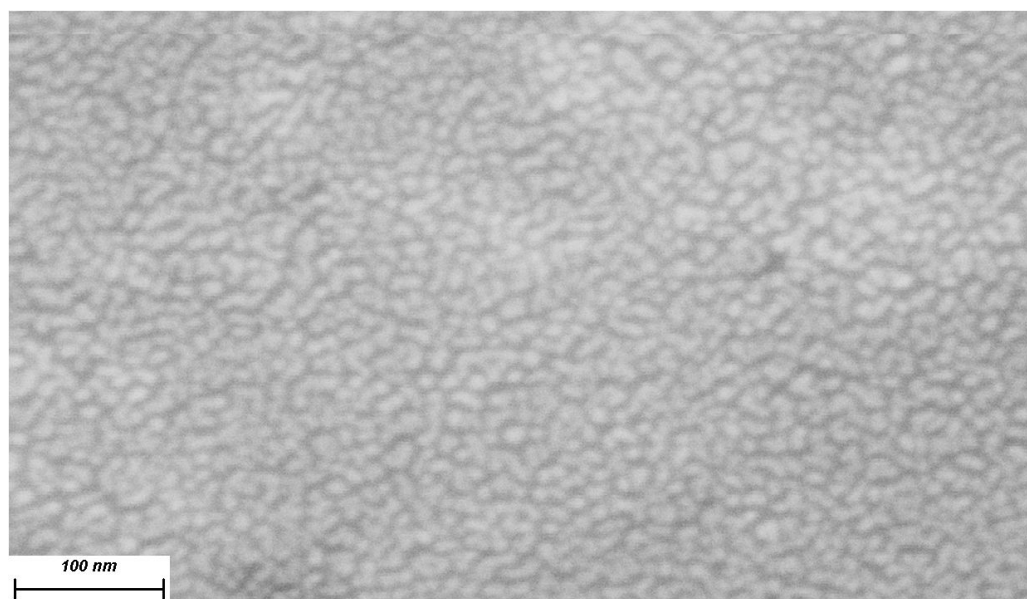


FIGURE 6.22 – Photographies MEB-FEG d'un dépôt d'or discontinu d'environ 2 nm d'épaisseur sur un échantillon d'alliage 690 poli miroir au grossissement  $\times 200\,000$ .

l'or déposé initialement sur le substrat. Il est possible de penser qu'une fois l'or recouvert par l'oxyde aux premiers instants de l'oxydation (et ce quelle que soit la l'épaisseur équivalente d'or déposée) l'effet de l'or n'est plus aussi important et n'affecte plus les réactions à l'interface externe.

La comparaison entre les deux cinétiques moyennes pour des oxydations à faible ou forte  $P(O_2)$  sur un alliage 690 marqué au préalable à l'or ou non est donnée dans la [figure 6.24](#). Elle montre bien que la présence d'or accélère la cinétique d'oxydation quelle que soit l'atmosphère d'oxydation utilisée. L'or n'est donc pas cinétiquement inerte. Cette manifestation cinétique est particulièrement visible aux premiers instants du maintien en température ; les vitesses d'oxydation pour des temps plus longs sont du même ordre de grandeur que les échantillons soient marqués à l'or ou non. Ainsi, même si l'or diminue l'activité en oxygène dissocié (ce qui correspond à une réduction du pouvoir oxydant à l'interface externe), l'intuition selon laquelle une moindre dissociation d'oxygène réduit la vitesse d'oxydation se révèle erronée. Au contraire, la présence d'or avant l'oxydation entraîne une augmentation de la cinétique d'oxydation. Une explication possible serait que l'or déposé sous forme de fines gouttelettes accroît la surface développée par rapport à la surface géométrique de l'échantillon et augmente donc la surface disponible pour l'adsorption et la dissociation du dioxygène.

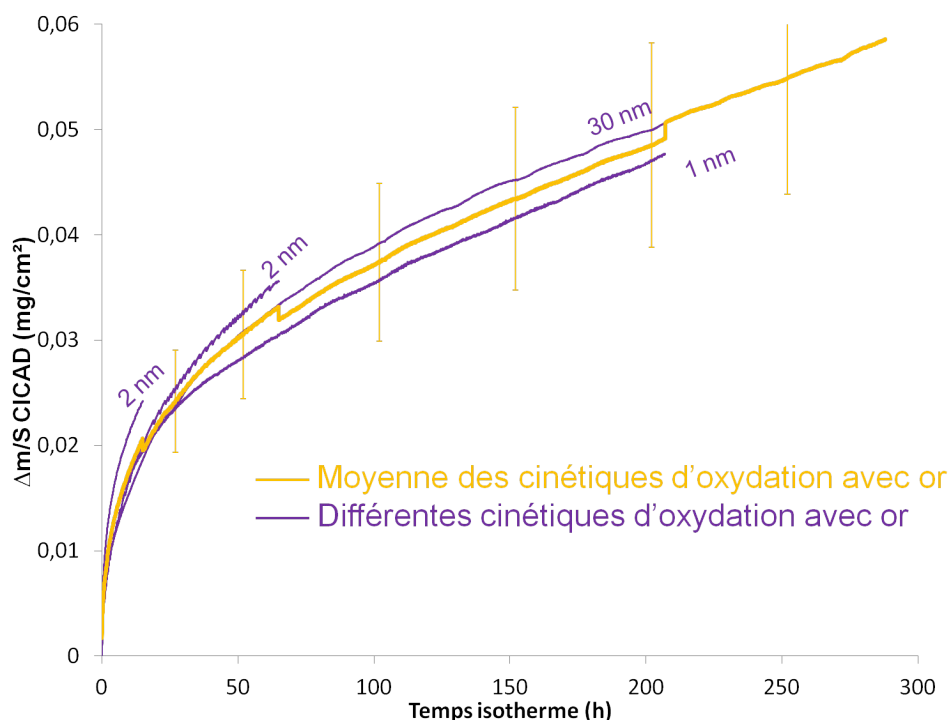


FIGURE 6.23 – CICAD expérimentales obtenues sur des échantillons polis miroir, dorés puis oxydés sous faible  $P(\text{O}_2)$  pour différentes durées (traits fins violets, l'épaisseur d'or déposée est précisée à côté de chaque courbe), moyenne de ces courbes (trait gras doré) et barre d'erreur à  $\pm 20\%$  reportée sur la courbe moyenne (barres verticales dorées).

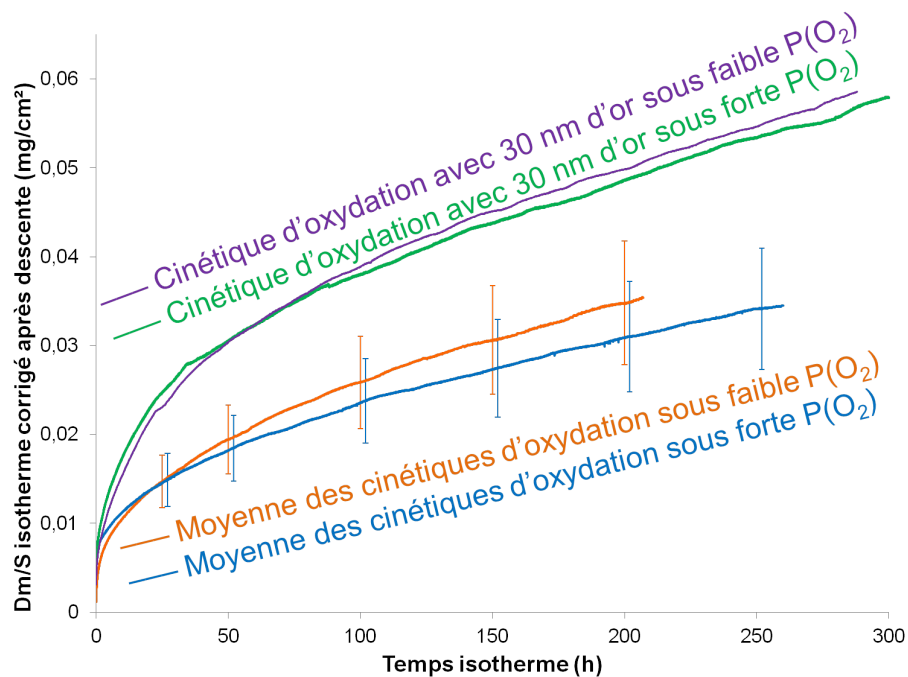


FIGURE 6.24 – CICAD expérimentales obtenues sur des échantillons polis miroir, dorés puis oxydés sous faible et forte  $P(\text{O}_2)$  (traits gras respectivement violet et vert), et comparées aux moyennes obtenues sur des échantillons polis miroir sans marqueur sous faible et forte  $P(\text{O}_2)$  (traits gras respectivement orange et bleu) avec les barres d'erreur à  $\pm 20\%$  associées.

### 6.2.2.2 Effet du marquage au ruthénium

L'utilisation de ruthénium semble augmenter la dissociation de l'oxygène. Intuitivement, il est permis d'imaginer que l'augmentation de la quantité d'oxygène disponible pour l'oxydation se répercute sur la quantité d'oxyde produite et donc sur la cinétique d'oxydation. L'observation de l'allure générale de la [figure 6.25](#) conforte cette intuition : la prise de masse par unité d'aire est plus importante dans le cas d'un échantillon avec dépôt de ruthénium. Cependant un résultat contre-intuitif apparaît au début de la courbe : intuitivement, c'est aux premiers instants que l'effet du marqueur déposé avant l'oxydation devrait être plus marqué, comme c'est le cas pour le marqueur d'or. Cependant, les premiers instants de la cinétique d'oxydation sont très similaires avec ou sans marquage au ruthénium. Les cinétiques s'éloignent de plus en plus avec la durée d'oxydation croissante et ne semblent pas avoir la même allure.

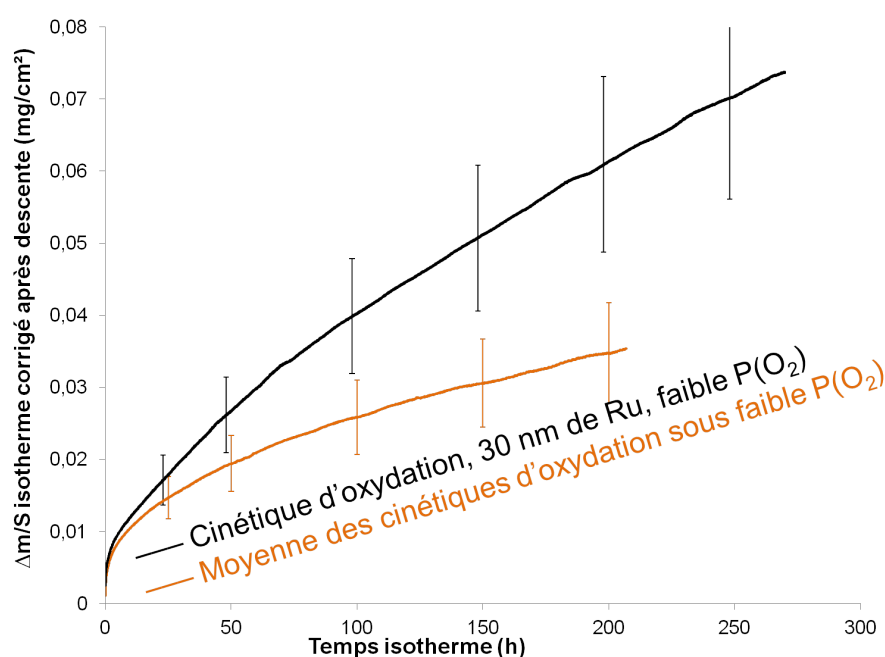


FIGURE 6.25 – CICAD expérimentales moyennes obtenues sur des échantillons oxydés sous faible  $P(O_2)$ . ATG d'un échantillon marqué au ruthénium (trait gras noir), ATG moyenne d'échantillons poli miroir sans marqueur (trait gras orange) et barres d'erreur à  $\pm 20\%$  associées.

Bien que les deux cinétiques d'oxydation soient paraboliques, celle sans marqueur est bien plus lente. Après seulement 200 h d'oxydation le rapport de la prise de masse par unité de surface entre échantillon avec dépôt de ruthénium et sans dépôt vaut 1,75. L'effet du ruthénium est cinétiquement indiscernable aux premiers instant de l'oxydation mais de plus en plus marqué avec l'augmentation de la durée d'oxydation. Le ruthénium semble donc jouer un rôle sur une étape d'interface interne ou sur la concentration en défauts à l'interface interne.

**Bilan**

L'utilisation d'un marqueur or ou ruthénium augmente la cinétique d'oxydation. Dans le cas d'un marquage à l'or, cette influence est particulièrement notable aux premiers instants d'oxydation. Dans le cas d'un marquage au ruthénium, les premiers instants d'oxydation avec ou sans marqueur sont très similaires, mais l'augmentation de la prise de masse par unité d'aire croît vers les temps d'oxydation croissants.

Dans les deux cas de marquage à l'or ou au ruthénium, l'introduction d'un nouvel élément avant l'oxydation influence de façon marquante la composition de la couche d'oxyde. L'effet des premiers instants d'oxydation et du transitoire en température se trouve mis en exergue. Le prochain paragraphe se propose d'étudier plus particulièrement les transitoires en température afin de mettre en avant le rôle de l'atmosphère gazeuse lors de la montée en température dans la composition finale de la couche d'oxyde.

### 6.2.3 Rôle du transitoire en température sur la croissance des couches d'oxyde

Des différences de composition de la couche d'oxyde sont visibles (et même accentués aux temps très courts) selon que l'échantillon a subi une oxydation sous forte ou faible  $P(O_2)$ . Des essais ont donc été réalisés en faisant subir à un même échantillon, en thermobalance, une oxydation au cours de laquelle le gaz utilisé est changé entre le transitoire en température et le palier isotherme.

La [figure 6.26](#) présente trois échantillons ayant subi une oxydation séquentielle faible puis forte  $P(O_2)$ . Le temps passé sous faible  $P(O_2)$  est le même pour les trois échantillons puisqu'il s'agit de la durée du transitoire en température (environ une heure dix minutes). Les durées de maintien sous forte  $P(O_2)$  au cours du palier isotherme varient de 23 à 600 h. Dans les trois cas, la composition de la couche est très similaire : une forte teneur en chrome et la présence en partie externe de la couche d'oxyde de manganèse. L'interface oxyde/alliage est marquée par un pic d'aluminium, il n'y a pas (ou très peu) de nickel et de fer dans la couche d'oxyde.

La composition de la couche d'oxyde présentée en [figure 6.26](#) est donc semblable à celle qui serait obtenue dans le cas d'une oxydation menée sous faible  $P(O_2)$  pendant toute la durée de maintien en température. Il est donc permis de penser que la couche établie pendant la montée en température sous faible  $P(O_2)$  est exempte de fer et de nickel ; elle va donc isoler l'alliage de l'environnement empêchant ainsi le fer et le nickel de s'oxyder malgré l'exposition à une forte  $P(O_2)$  durant le régime isotherme. De plus, ce phénomène est valable que l'exposition sous

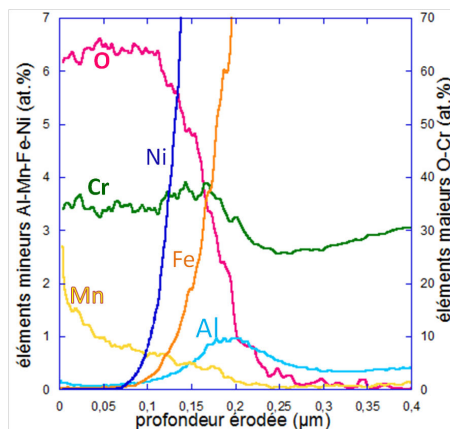
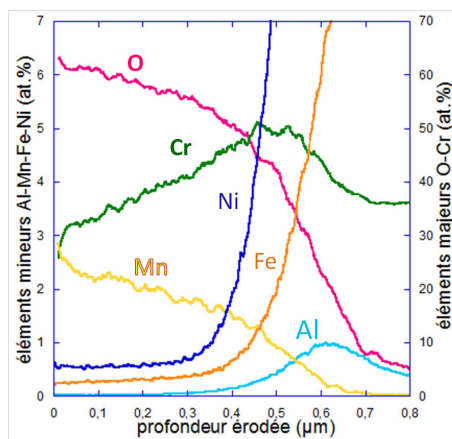
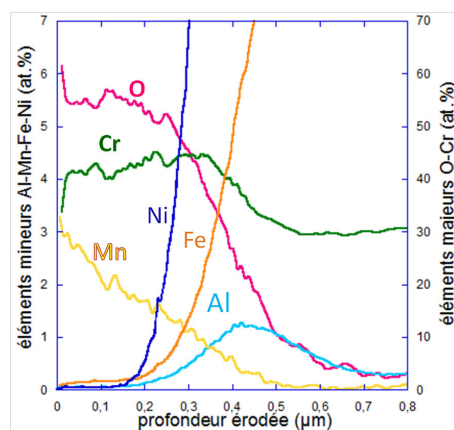
(a) oxydation faible puis forte  $P(O_2)$ ,  
23 h(b) oxydation faible puis forte  $P(O_2)$ ,  
477 h(c) oxydation faible puis forte  $P(O_2)$ ,  
600 h

FIGURE 6.26 – Profils de composition en profondeur obtenus par SDL de trois échantillons d'alliage 690 oxydés pendant différentes durées de façon séquentielle (sous faible  $P(O_2)$  durant le transitoire en température et forte  $P(O_2)$  durant le palier isotherme).

forte  $P(O_2)$  soit courte (23 h pour la [figure 6.26a](#)) ou beaucoup plus longue (600 h comme sur la [figure 6.26c](#)).

Afin de voir si l'atmosphère oxydante mise en œuvre lors du transitoire détermine la composition de la couche, un échantillon est exposé une heure dix minutes à une forte  $P(O_2)$  pendant le transitoire en température puis exposé à une faible  $P(O_2)$  pendant 313 h lors du palier isotherme. La composition de la couche d'oxyde ainsi obtenue est présentée en [figure 6.27](#). Elle présente une couche de chromine dont la partie externe est enrichie en manganèse. Une très faible quantité de nickel et de fer est décelable dans la couche d'oxyde. Il est raisonnable de penser que même si du nickel et du fer ont été présents en quantité importante<sup>4</sup> avant le chan-

<sup>4</sup>La composition de l'oxyde en fin de transitoire obtenu sous forte  $P(O_2)$  est visible en [figure 5.27a](#) en p.121

gement d'atmosphère gazeuse, le passage sous faible  $P(O_2)$  a mis un terme à l'oxydation de ces deux éléments. Ces quantités finies de fer et de nickel ont été "quantitativement diluées" dans l'oxyde de chrome et de manganèse qui a crû par la suite.

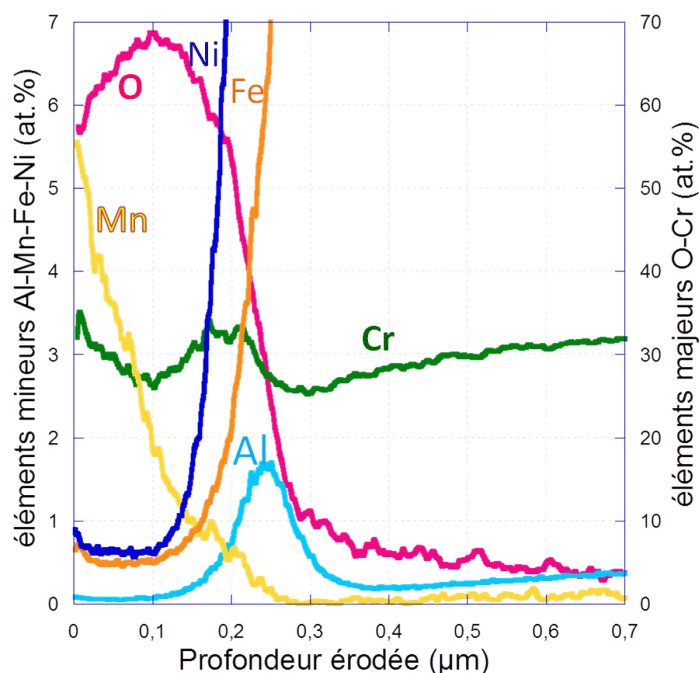


FIGURE 6.27 – Profil de composition en profondeur obtenu par SDL sur un échantillon d'alliage 690 oxydé 313 h de façon séquentielle sous forte  $P(O_2)$  durant le transitoire en température (une heure dix minutes) et faible  $P(O_2)$  durant le palier isotherme (313 h).

## Bilan

Le transitoire en température et plus particulièrement l'atmosphère dans laquelle ce transitoire a lieu est déterminant pour la composition de l'oxyde. Quand une faible  $P(O_2)$  est utilisée durant le transitoire, elle crée une couche d'oxyde ne contenant ni nickel ni fer. La composition de cette couche n'évolue pas à plus long terme, même sous forte  $P(O_2)$ . Quand une exposition à forte  $P(O_2)$  est suivie d'une exposition à faible  $P(O_2)$ , le nickel et le fer initialement oxydés ne s'oxydent plus sous faible  $P(O_2)$  et se dissolvent dans l'oxyde exempt de nickel et de fer nouvellement créé.

Afin de vérifier la dilution du nickel et du fer, des expérimentations séquentielles de durées variables (présentant notamment un palier isotherme court sous faible  $P(O_2)$ ) devraient être réalisées.

## 6.3 Bilan et proposition de mécanisme

### 6.3.1 Bilan des informations collectées

Que l'oxydation soit conduite sous faible ou forte  $P(O_2)$  des similarités existent. L'allure des cinétiques d'oxydation étant parabolique, elle implique que la diffusion est le phénomène limitant la croissance de l'oxyde. Les coupes étudiées par microscopie électronique présentent des porosités à l'aplomb des joints de grains du substrat signe de croissance cationique confirmé par l'emplacement du marqueur d'or à l'interface interne. Les observations au MET permettent en outre de savoir que les porosités sous les protubérances d'oxyde continuent à croître quand l'oxydation se poursuit<sup>5</sup>. Les caractérisations de composition de la couche d'oxyde permettent de mettre en avant une composition commune. Quelle que soit l'atmosphère oxydante utilisée, la couche d'oxyde est riche en chrome avec du manganèse en partie externe ; de l'oxyde d'aluminium marque l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat.

Lors d'une oxydation sous faible  $P(O_2)$  la couche d'oxyde (majoritairement constituée de  $Cr_2O_3$ ) intègre dans sa partie externe de la chromite de manganèse discontinue quelle que soit la durée d'oxydation. La croissance de type cationique associée à la semi-conduction de type-n déterminée par photoélectrochimie (PEC) permettent de dire que les cations interstitiels sont les défauts ponctuels prépondérants dans l'établissement de la couche. La chromine est formée à l'aide de chrome interstitiel (noté  $Cr_i^{\bullet\bullet}$ ) auquel s'ajoute du manganèse interstitiel (noté  $Mn_i^{\bullet\bullet}$ ) impliqué dans la formation de  $MnCr_2O_4$ .

L'utilisation d'une forte  $P(O_2)$  pour l'oxydation entraîne la présence de fer et de nickel dans la partie externe de la couche d'oxyde. Il faut donc ajouter à la couche de chromine continue une chromite discontinue de nickel, fer et manganèse (notée  $(NiFeMn)Cr_2O_4$ ). Sa composition tend vers celle de la chromite de manganèse ( $MnCr_2O_4$ ) pour les temps longs. L'oxydation du nickel et du fer sous forte  $P(O_2)$  existe donc uniquement au départ comme le montrent l'étude des transitoires en température et l'effet de la dissociation de  $O_2$  sur l'oxydation de ces deux éléments principaux de l'alliage 690. Le marquage à l'or et la présence de porosité montrent une croissance cationique. La semi-conduction initialement de type-p et de type-n devient majoritairement de type-p au delà d'une certaine durée d'oxydation. L'établissement de la couche d'oxyde au début de l'oxydation s'explique donc par l'intervention de lacunes de chrome (notées  $V_{Cr}'''$ ) pour le semi-conducteur de type-p et de cations interstitiels pour la formation du spinelle  $(NiFeMn)Cr_2O_4$  (respectivement  $Ni_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Fe_i^{\bullet\bullet}$  et  $Mn_i^{\bullet\bullet}$ ). L'oxydation se

<sup>5</sup>En effet, leur surface présentent des petites quantités d'aluminium oxydé.

poursuivant, seules les lacunes de chrome et le manganèse interstitiel semblent conserver leur rôle dans la croissance de la couche.

### 6.3.2 Proposition de mécanisme d'oxydation pour l'alliage 690

Trois grands cas principaux pour la croissance de l'oxyde peuvent se dégager des résultats précédents. D'un côté, la chromine croît directement sur l'alliage 690 dans un premier cas sous faible  $P(O_2)$  *via* des cations de chrome interstitiels et dans un deuxième cas sous forte  $P(O_2)$  *via* des lacunes de chrome. Enfin, le troisième cas est la croissance de la couche de spinelle riche en manganèse et en chrome sur la couche de chromine ; sous forte  $P(O_2)$  ce spinelle contient également du nickel et du fer. Quelle que soit l'atmosphère gazeuse utilisée, le spinelle est de type-n, sa croissance est supposée cationique comme la majorité de la couche d'oxyde. Les trois cas sont schématisés dans la [figure 6.28](#) et sont abordés dans cet ordre par la suite.

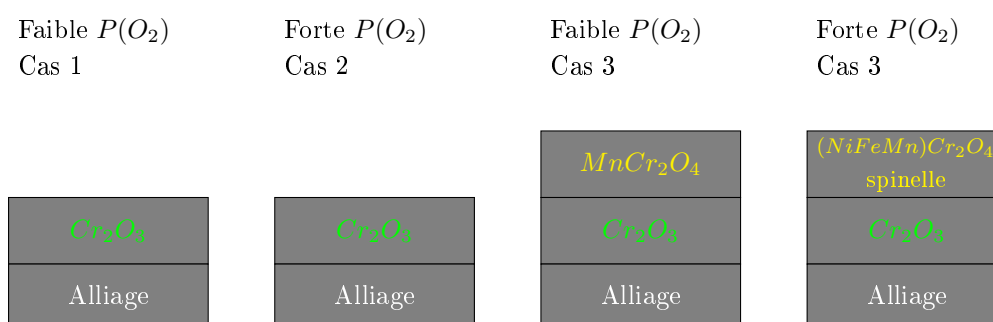


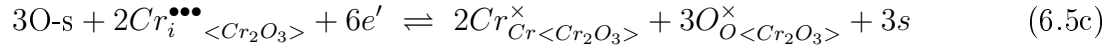
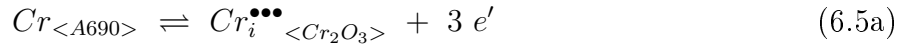
FIGURE 6.28 – Schéma récapitulatif des trois mécanismes possibles proposés dans cette étude.

Dans les trois cas qui suivent, la température étant de 700 °C, la chimisorption du dioxygène est considérée comme dissociative ;  $s$  est un site d'adsorption pour l'oxygène. La phase dans laquelle est localisée le défaut est donnée en indice, entre deux signes inférieurs et supérieurs :  $< A_{690} >$  pour l'alliage 690,  $< Cr_2O_3 >$  pour la chromine et  $< spi >$  pour le spinelle de type chromite.



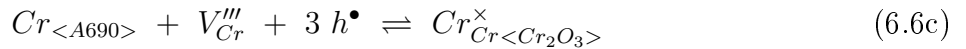
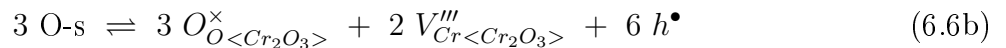
### 6.3.2.1 Cas 1 : formation de chromine sur l'alliage 690 à faible $P(O_2)$

Dans un premier temps, la réaction (6.5a) donne la formation du défaut majoritaire à l'interface interne. Ensuite, les atomes de chrome interstitiels et les électrons diffusent vers l'interface externe (la croissance est externe). L'oxygène s'adsorbe à l'interface externe selon la réaction (6.5b). Enfin, l'oxygène est intégré dans le réseau cristallin et la chromine s'édifie selon la réaction (6.5c).



### 6.3.2.2 Cas 2 : formation de chromine sur l'alliage 690 à forte $P(O_2)$

Dans un premier temps, l'oxygène s'adsorbe à l'interface externe (6.6a). Ensuite, la réaction (6.6b) conduit à l'édification du réseau de l'oxyde à l'interface externe. Les lacunes de chrome et les trous d'électrons (notés  $h^{\bullet}$ ) diffusent vers l'interface interne où le chrome de l'alliage s'insère dans le réseau de l'oxyde selon la réaction (6.6c).

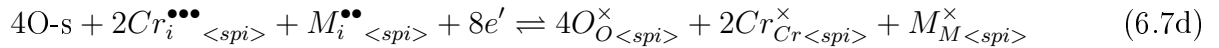
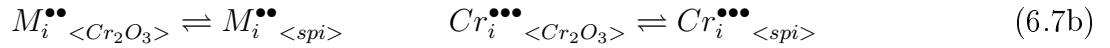
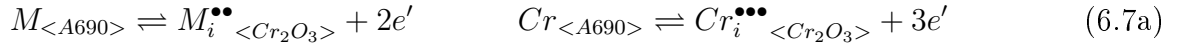


L'allure parabolique des courbes cinétiques obtenues lors de ce travail permet de dire que c'est la diffusion du chrome dans la chromine qui limite la croissance de l'oxyde. Ce mécanisme met en avant cette étape limitante.

### 6.3.2.3 Cas 3 : formation de spinelle sur l'alliage 690 à faible ou forte $P(O_2)$

Que l'oxydation soit effectuée sous faible ou forte  $P(O_2)$ , le mécanisme est supposé identique. La composition du spinelle n'étant pas connue avec précision dans ces travaux, le symbole de  $M$  sera utilisé pour les différents métaux potentiels. Dans le cas d'une oxydation sous faible  $P(O_2)$ ,  $M$  sera donc le manganèse puisque le spinelle obtenu est  $MnCr_2O_4$ . Dans le cas de l'oxydation sous forte  $P(O_2)$ ,  $M$  pourra être le manganèse, le nickel ou le fer, les spinelles envisageables étant un mélange de  $MnCr_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$  ou  $FeCr_2O_4$  noté  $(NiFeMn)Cr_2O_4$  de façon globale.

À l'interface alliage/ $Cr_2O_3$  tout d'abord les éléments métalliques de l'alliage s'insèrent dans le réseau de la chromine déjà formée, sous forme interstitielle, selon les réactions (6.7a). Les ions métalliques interstitiels et les électrons diffusent dans la chromine puis s'incorporent dans le spinelle, selon les réactions (6.7b). Les cations interstitiels diffusent au travers du spinelle pour atteindre l'interface spinelle/milieu. À cette interface, l'oxygène s'adsorbe selon la réaction (6.7c). Enfin, le réseau du spinelle s'édifie selon la réaction (6.7d).



Trois mécanismes différents ont été proposés. Ils permettent de mieux comprendre l'édification d'une couche d'oxyde majoritairement constituée de chromine sur un alliage 690 exposé à 700 °C sous faible ou forte  $P(O_2)$ .

Les caractérisations présentées dans cette étude permettent d'estimer quelle serait la couche d'oxyde la plus adaptée pour limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Les tests permettant d'évaluer l'efficacité d'une telle procédure sont abordés dans le chapitre suivant.

## Chapitre 7

# Première évaluation de l'efficacité du prétraitement vis-à-vis du relâchement en milieu primaire

かれをし おのれをし ひゃくせん  
彼を知り 己を知れば百選あやうからず  
Se connaître soi-même et connaître son adversaire permet  
de remporter 100 batailles.

Proverbe japonais

### 7.1 Prétraitement appliqué

#### 7.1.1 Choix du prétraitement

Pour limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée, le prétraitement retenu doit conduire à la formation d'une couche d'oxyde continue, dense, dépourvue de nickel et présentant une bonne adhérence. La couche d'oxyde obtenue dans ces travaux étant toujours continue et dense seuls les critères d'absence de nickel et de bonne adhérence permettent de choisir le prétraitement optimal.

**La durée d'oxydation retenue est d'environ 50 h sous faible  $P(O_2)$ .** L'utilisation d'une faible  $P(O_2)$  pour l'oxydation permet d'obtenir une couche d'oxyde riche en chrome et en manganèse mais exempte de nickel. Aucun décollement de couche d'oxyde n'a jamais été constaté lors des essais en thermobalance, l'adhérence de la couche peut donc être considérée

comme bonne. En revanche, la présence de porosités à l'aplomb des joints de grains de l'alliage sous-jacent représente des zones de fragilité potentielles à l'interface alliage/oxyde. D'après les résultats obtenus dans cette étude, une durée de 50 h devrait permettre l'obtention d'une couche continue, d'environ 230 nm d'épaisseur<sup>1</sup> tout en limitant la taille des protubérances d'oxyde et donc celle des porosités associées. La couche d'oxyde obtenue dans ces conditions est donc susceptible de répondre aux attentes vis-à-vis de la tenue de la couche d'oxyde et du relâchement du nickel.

## 7.1.2 Préparation et traitement des éprouvettes

### 7.1.2.1 Dimensions des éprouvettes et état de surface

Les coupons utilisés lors de cet essai de relâchement sont extraits du même bloc de matière que celui utilisé tout au long des travaux de cette thèse.

L'état de surface initial choisi pour les tests de relâchement est un état poli miroir identique à celui présenté en page 35 dans le chapitre 3<sup>2</sup>. Les coupons de cette partie sont tous polis miroir. Certains sont ensuite testés tels quels alors que d'autres subiront le prétraitement sélectionné avant le test de relâchement. Cela permet de définir un état de référence afin d'évaluer l'efficacité du prétraitement par comparaison.

Augmenter la surface de contact entre le matériau et le milieu d'essai augmente la précision des mesures effectuées dans la boucle de relâchement. Outre cet aspect, la géométrie des veines d'essai nécessite des coupons de dimensions bien supérieures aux dimensions des éprouvettes utilisées en thermobalance. Chaque coupon fait environ 50 mm de long, 25 mm de large et 1 mm d'épaisseur.

### 7.1.2.2 Paramètres du prétraitement

Étant données les dimensions des coupons, un traitement en thermobalance est inenvisageable. Un four tubulaire horizontal de dimensions supérieures dans lequel l'écoulement du gaz oxydant s'effectue de façon similaire à celui des thermobalances est donc utilisé. Toutefois, le système de fixation de l'échantillon est différent et implique que le coupon soit soutenu par un support en acier inoxydable et non plus suspendu à un fil de platine.

Les paramètres du traitement thermique sont maintenus proches de ceux mis en œuvre en thermobalance. La température du traitement reste de 700 °C avec des rampes de montée et de

<sup>1</sup>Comme cela peut être vu sur la [figure 5.26b](#) en page 119.

<sup>2</sup>Polissage avec du papier SiC jusqu'au grade 4000 puis de la pâte diamantée 3 et 1  $\mu\text{m}$ . L'étape finale du polissage est faite avec de l'OPA-A : une suspension d'alumine (taille de grain 0,025  $\mu\text{m}$ , pH=4 ; Struers). Les coupons sont alors nettoyés et séchés. L'aspect final est dit miroir.

descente en température de 10 °C/min. Le gaz utilisé est de l'argon 4.5 (contenant 5 ppmv de dioxygène comme impureté<sup>3</sup>) c'est-à-dire un gaz à faible  $P(O_2)$ . Le débit imposé est d'environ 3 L/h, comme dans le cas des expérimentations en thermobalance, il est mesuré à l'aide d'un rotamètre.

**Bilan**

Les tests de relâchement seront effectués sur des coupons en alliage 690. La préparation initiale de surface est obtenue avec un polissage mécanique dit "miroir". Le prétraitement choisi est une oxydation de 50 h sous faible  $P(O_2)$  à 700 °C.

## 7.2 Conditions du test de relâchement

Les essais présentés dans ce chapitre ont été réalisés au Centre Technique AREVA NP sur le site Le Creusot dans une boucle baptisée PETER pour : **P**lateforme d'**e**tude du relâchement. Ce moyen d'essai permet de quantifier les cations métalliques relâchés par les échantillons étudiés dans un milieu primaire simulé lui-même quasi-exempt de cations métalliques. Les caractéristiques du milieu primaire simulé utilisé sont données dans le [tableau 7.1](#). La teneur en dihydrogène du milieu, mesurée à froid, varie entre 24 et 29 cm<sup>3</sup><sub>TPN</sub>/kg.

TABLE 7.1 – Mesures de la composition du milieu d'essai. D'après [Brussieux, 2014].

Élément ou ion	Teneur (mg/kg)	Incertitude
Li	1,75	12%
B	993	12%
Cl <sup>-</sup>	<0,02	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<0,02	-

Bien que le moyen d'essai soit baptisé "boucle" il ne s'agit pas d'un circuit fermé : le milieu primaire est préparé avant l'expérimentation puis sera distribué en continu dans les différentes veines d'essai avant d'être récupéré en sortie de chaque veine d'essai afin de faire une quantification finale des données acquises *in situ* sur le relâchement cationique. L'ensemble de la boucle est présenté en [figure 7.1](#). Le bloc gauche du schéma est la cuve de réserve du milieu primaire. La partie centrale du schéma est la boucle à proprement parler. Cette partie du circuit présente les systèmes de régulation (notamment en température et en hydrogène) du milieu d'essai. Enfin, la partie droite du schéma met en avant les 4 veines d'essai représentées en bleu ainsi que la veine de référence dite "blanc". Aucun coupon n'est introduit dans cette dernière veine

<sup>3</sup>Le détail de la composition du gaz est donné dans le [tableau 3.3](#) en page 39 ; une faible  $P(O_2)$  correspond à 10<sup>-6</sup> bar.

afin d'évaluer le relâchement associé au dispositif en l'absence d'échantillons. Les conditions de fonctionnement de la boucle sont contrôlées tout au long de l'essai de 650 h : la température se situe aux alentours de 325 °C et la pression au sein de la boucle est d'environ 155 bar.

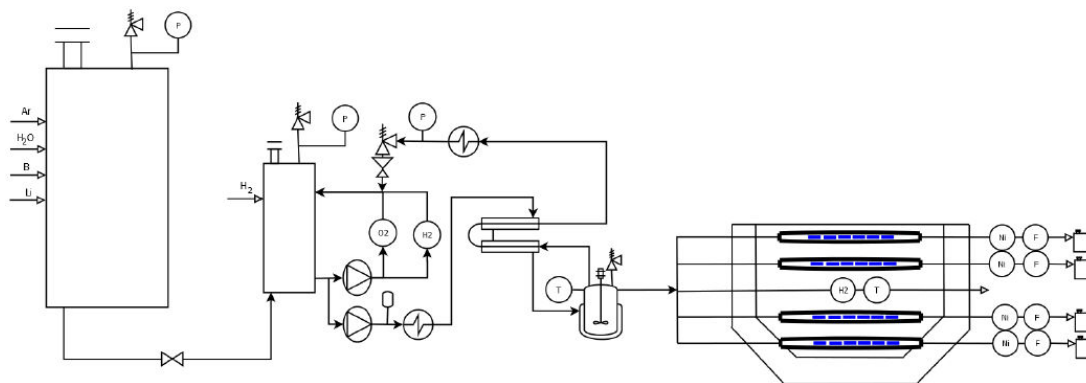


FIGURE 7.1 – Schéma de la boucle PETER. D'après [Brussieux, 2014].

Avant la mise en place des coupons dans la boucle PETER, ils subissent un rinçage à l'eau désionisée puis ils sont insérés dans les capsules en titane avant que ces dernières ne soient soudées. Lors de leur introduction dans la veine d'essai, les coupons sont repérés afin de connaître leur position en début, milieu ou fin de veine. Ces repères permettent de savoir si le coupon a vu le milieu primaire arriver encore vierge de cations métalliques ou si au contraire il a été en contact avec du milieu primaire simulé contenant déjà des produits de relâchement. Les résultats présentés au cours de cette étude sont représentatifs de tous les coupons étudiés : aucune différence n'a été constatée en fonction de la position relative de l'échantillon dans la veine d'essai.

La mesure du nickel relâché se fait de deux façons distinctes mais complémentaires. D'une part, un système assure un suivi tout au long de l'expérimentation fournissant ainsi des mesures ponctuelles mais avec un très important échantillonnage. Ces analyses *in situ* permettent de détecter toute anomalie dans le fonctionnement de la boucle et d'établir des cinétiques de relâchement. D'autre part, le milieu primaire ayant circulé dans chaque veine pendant les différentes phases (montée en température, régime isotherme et enfin descente) est récupéré puis analysé à la fin de chaque phase. Ces résultats pour chacune des trois phases permettent des mesures moyennes indépendantes du débit de milieu primaire dans chaque veine. Dans les deux cas, la mesure du nickel relâché est réalisée par polarographie sur une électrode de mercure à goutte pendant (HMDE pour l'anglais *Hanging Mercury Drop Electrode*) avec un complexant spécifique pour le nickel : le DMG (Diméthylglyoxime,  $C_4H_8N_2O_2$ ).

## 7.3 Comportement de la couche d'oxyde en milieu primaire

### 7.3.1 Morphologie de surface

L'efficacité du prétraitement choisi passe par la tenue de la couche d'oxyde lors de l'essai ; la couche d'oxyde doit être continue et adhérente avant l'essai et maintenir ses caractéristiques tout au long de l'expérimentation de relâchement. La [figure 7.2](#) compare deux coupons prétraités : l'un avant son passage dans la boucle PETER ([figure 7.2a](#)) et l'autre après son exposition au milieu primaire simulé ([figure 7.2b](#)). Le séjour de 650 h en boucle ne semble pas avoir modifié la couche d'oxyde. La surface apparaît toujours nanocristallisée avec des protubérances plus ou moins marquées à l'aplomb des joints de grains de l'alliage sous-jacents. Les carbonitrides de titane sont toujours présents et oxydés vers l'extérieur selon des formes géométriques.

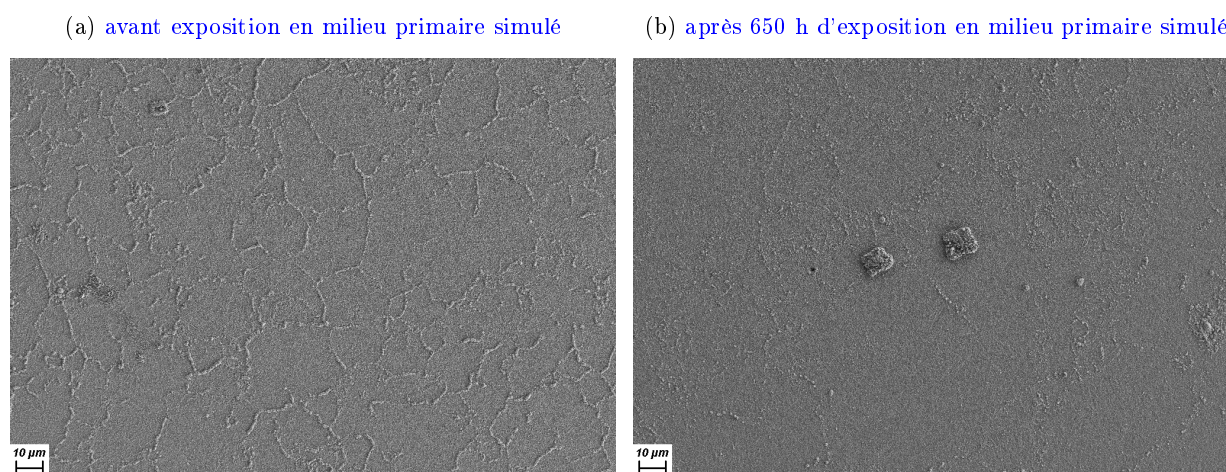


FIGURE 7.2 – Photographies MEB-FEG de la surface de deux éprouvettes d'alliage 690 prétraitées (polies miroir puis oxydées 50 h sous faible  $P(O_2)$ ) au même grandissement  $\times 500$ .

Les [figures 7.2 et 7.3a](#) sont à rapprocher puisqu'elles mettent en regard un coupon prétraité puis exposé au milieu primaire simulé en boucle ([figure 7.2b](#)) et un autre coupon exposé dans les mêmes conditions sans prétraitement ([figure 7.3](#)). Il est donc aisé de constater des différences entre la couche d'oxyde établie sur un coupon poli miroir puis soumis au milieu aqueux en température pendant 650 h et un coupon préoxydé à 700 °C puis soumis aux mêmes conditions. La surface apparaît nanocristallisée mais surmontée d'une couche d'oxyde discontinu sous forme de filaments, de fines pellicules en voile et de gros cristallites dont un est nettement visible sur la [figure 7.3c](#). Cette structure est typique d'une couche d'oxyde duplex formée lors d'une exposition à un milieu primaire [Carrette, 2002; Delabrouille et al., 2005b; Marchetti-Sillans, 2007]. Aucune structure rappelant la microstructure de l'alliage sous-jacent n'est présente. La



couche obtenue en milieu primaire simulé apparaît toutefois continue et semble, pour sa partie la plus interne au moins, dense.

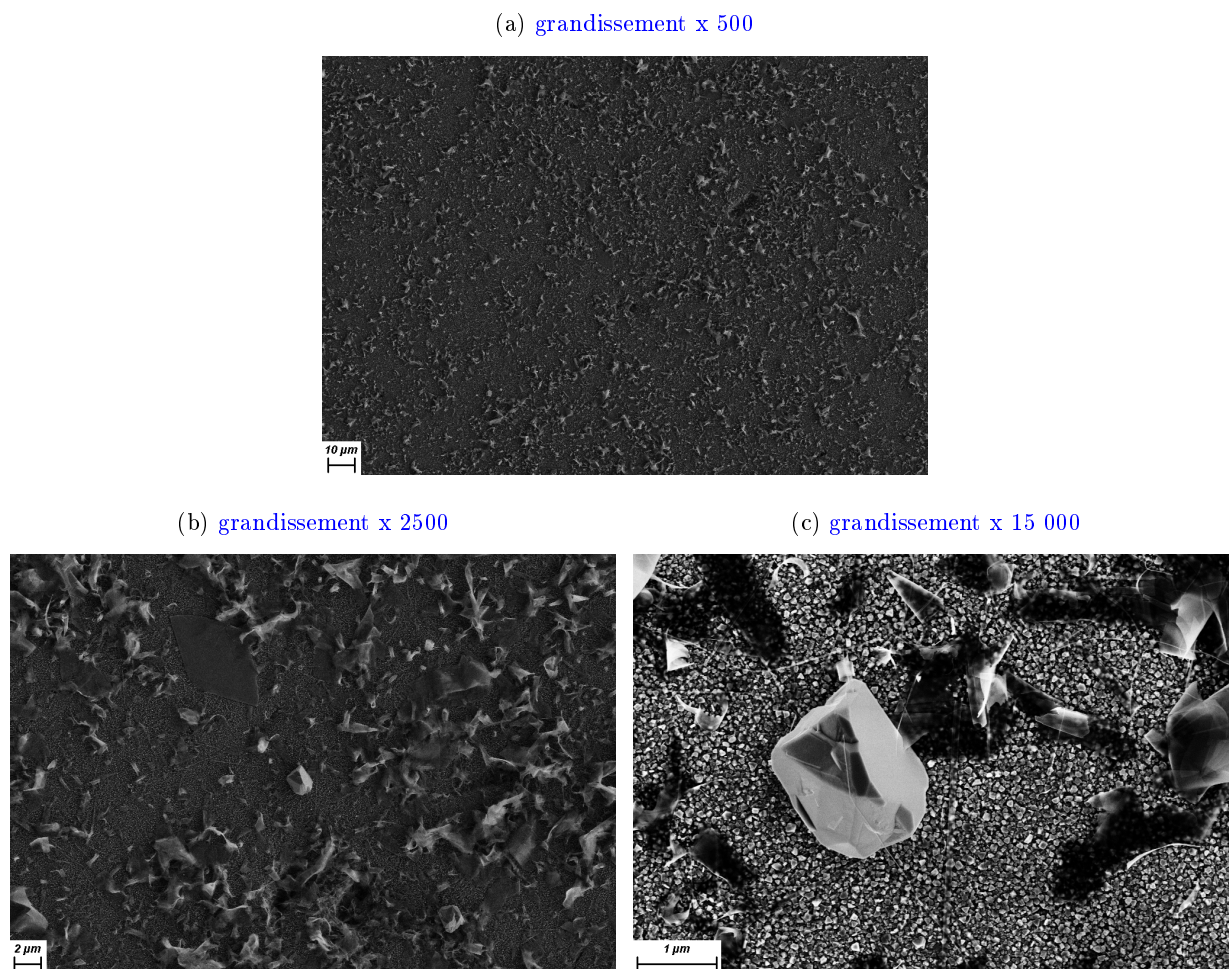


FIGURE 7.3 – Photographies MEB-FEG de la surface d'une éprouvette d'alliage 690 polie miroir puis exposée en milieu primaire simulé pendant 650 h à différents grandissements sur une même zone.

Le coupon prétraité soumis à une exposition au milieu primaire simulé à 325 °C pendant 650 h ne présente pas la partie externe de la couche d'oxyde habituellement obtenue sur l'alliage 690 soumis aux mêmes conditions sans prétraitement. De plus, la morphologie de la couche n'est pas modifiée par le passage dans la boucle de relâchement et la tenue de cette couche protectrice semble donc satisfaisante. Aucune "cloque" ou décollement partiel de la couche d'oxyde n'a été constaté. Ces observations pourraient être complétées par des études en coupe de la couche d'oxyde mais elles n'ont pas pu être réalisées.



## Bilan

Le séjour en milieu primaire simulé n'affecte pas la morphologie de surface d'un coupon prétraité. Cette surface après exposition au milieu primaire simulé apparaît différente d'un coupon non prétraité puis exposé qui présente une couche externe discontinue formée de filaments, de voiles et de cristallites.

### 7.3.2 Composition de la couche

L'oxydation sous faible  $P(O_2)$  pendant 50 h d'un alliage 690 à 700 °C permet l'obtention d'une couche d'oxyde dont la composition est donnée en [figure 7.4a](#). Comme attendu par rapport aux résultats présentés précédemment, la couche d'oxyde obtenue à la suite du prétraitement est principalement constituée d'un oxyde riche en chrome ( $Cr_2O_3$ ) d'environ 200 nm d'épaisseur ; la partie externe est enrichie en manganèse ; un léger enrichissement en aluminium est visible à l'interface oxyde/alliage. Le prétraitement satisfait donc les critères recherchés dans la composition de la couche afin de limiter le relâchement du nickel. Une très faible quantité de fer et de nickel est présente dans la partie externe de la couche. La composition de la couche d'oxyde obtenue après le même prétraitement puis exposée au milieu primaire est présentée dans la [figure 7.4c](#). Cette composition est très similaire à celle de la [figure 7.4a](#), chromine et chromite de manganèse sont présentes et les quantités de nickel et de fer dans la couche restent faibles (inférieures à 1%). La couche d'oxyde a donc une bonne tenue lors de son exposition au milieu primaire.

La [figure 7.4b](#) présente quant à elle la composition de la couche d'oxyde après exposition au milieu primaire sans aucun traitement préalable autre qu'un polissage miroir. La comparaison avec la [figure 7.4a](#) met en évidence une couche d'oxyde plus fine, de seulement 44 nm d'épaisseur environ mais aussi une plus forte teneur en nickel (6 at.%) de la partie externe de la couche formée lors de l'exposition au milieu primaire sans prétraitement préalable. L'oxyde établi dans le milieu primaire à même l'alliage 690 poli miroir pourrait être considéré comme protecteur (les caractérisations morphologiques précédentes le présentent comme continu et dense). Ce dernier contient du nickel et constitue donc une potentielle réserve de nickel pouvant être relâché dans le circuit primaire d'un REP. L'intérêt du prétraitement est donc vérifié du point de vue de la composition de la couche.

La [figure 7.5](#) reprend le profil de composition obtenu par SDL présenté dans la [figure 7.4b](#) en ne considérant que les éléments métalliques principaux de l'alliage 690 que sont le nickel, le chrome et le fer dans le calcul des pourcentages atomiques. Il devient ainsi beaucoup plus clair

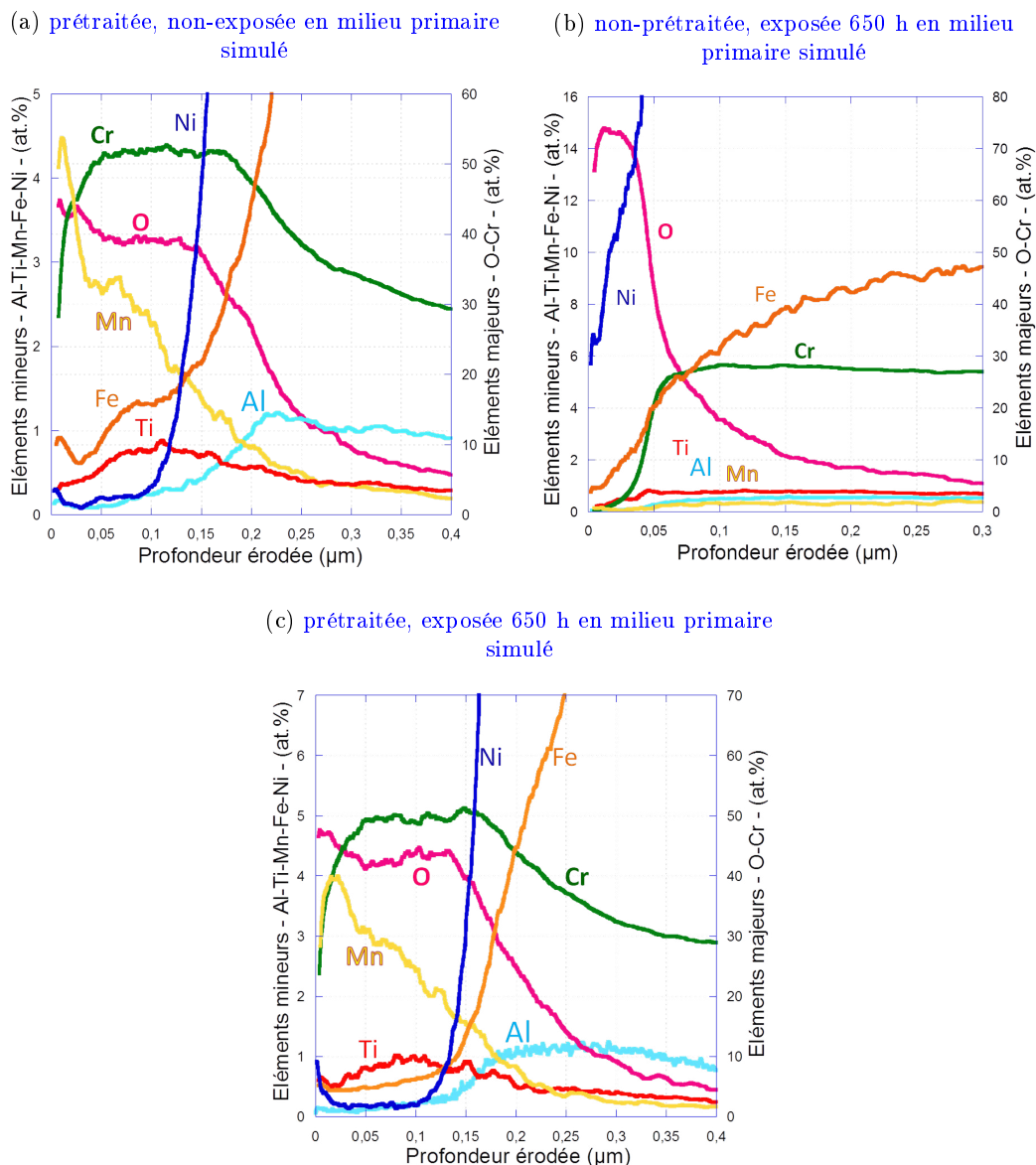


FIGURE 7.4 – Profils de composition en profondeur obtenus par SDL sur différentes éprouvettes d’alliage 690.  
 (a) : prétraitement une fois réalisé,  
 (b) : référence polie miroir puis exposée à un milieu primaire simulé pendant 650 h  
 (c) : coupon exposé à un milieu primaire simulé pendant 650 h.

que le nickel présent dans la partie externe de la couche d’oxyde suit une évolution inversée par rapport au chrome. Lorsque la couche est très riche en nickel, elle présente proportionnellement moins de chrome mais dans la partie interne de la couche, l’oxyde est clairement enrichi en chrome par rapport à la teneur nominale de cet élément dans l’alliage 690. En corrélant ces résultats aux observations MEB de surface, la couche externe serait donc discontinue et enrichie en nickel et en fer. D’après les données collectées dans la littérature [Carrette, 2002; Delabrouille et al., 2005b; Marchetti-Sillans, 2007], ces éléments seraient sous forme de cristal-

lites (de structure spinelle, de type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) et de filaments (sous forme d'hydroxyde de type  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). L'enrichissement de la couche interne en chrome serait quant à lui imputable à un spinelle de type  $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

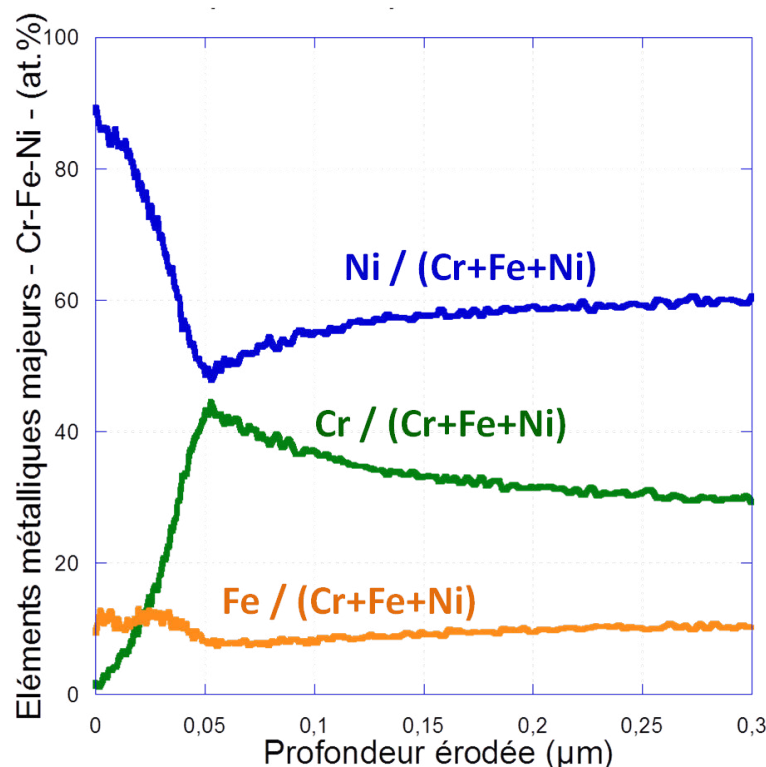


FIGURE 7.5 – Comparaison de profils de composition en profondeur obtenus par SDL sur une éprouvette d'alliage 690 poli miroir après exposition à un milieu primaire simulé pendant 650 h. Les profils élémentaires sont normalisés en pourcentages atomiques en ne prenant en compte que le chrome, le fer et le nickel.

La [figure 7.6](#) permet de mieux cerner l'évolution de la couche d'oxyde formée durant le prétraitement suite à son exposition en milieu primaire simulé. Ainsi, la [figure 7.6a](#) superpose les profils de composition relatifs à l'oxygène et au chrome avant et après le test de relâchement : ces profils se superposent montrant que la couche formée lors du prétraitement est stable dans le milieu d'essai. Les conclusions à propos du profil de nickel, présenté en [figure 7.6b](#), sont un peu moins évidentes : il semble que le séjour en boucle conduise à une faible augmentation de la teneur en nickel de la partie externe de la couche d'oxyde. Toutefois, cette teneur en nickel (de l'ordre de 1 at.%) de la partie externe de la couche d'oxyde d'un coupon prétraité est largement inférieure à la teneur en nickel constatée sur un coupon exposé au milieu primaire sans prétraitement préalable.

Ces résultats semblent donc montrer qu'une faible quantité de nickel est susceptible de diffuser au travers de l'oxyde formé durant le prétraitement. L'allure du profil de nickel après exposition en milieu primaire (*cf.* [figure 7.6b](#)) permet de faire deux propositions. Premièrement,

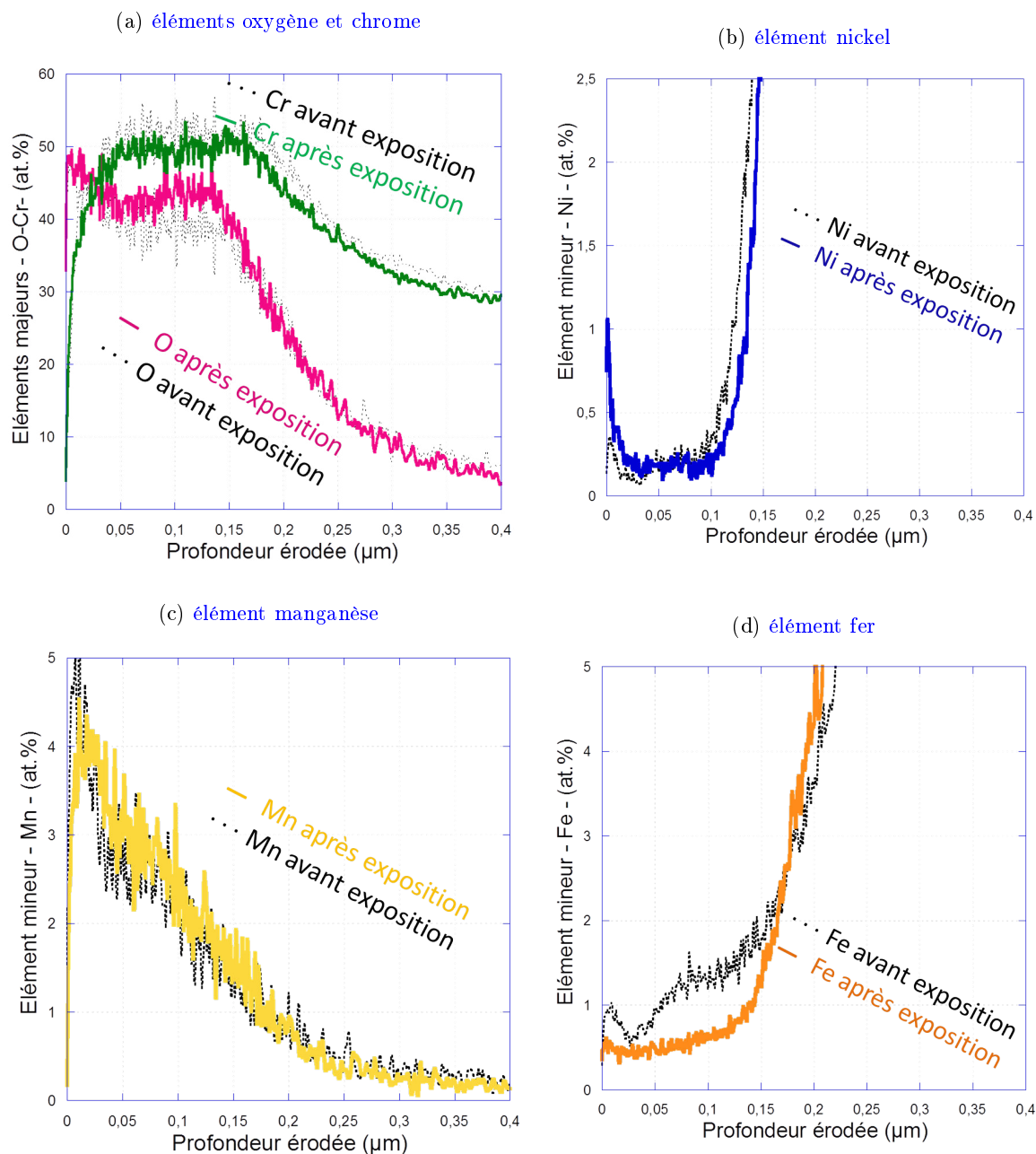


FIGURE 7.6 – Superpositions de profils de composition en profondeur obtenus par SDL sur deux éprouvettes d'alliage 690 prétraitées. Trait fin en pointillés : directement après prétraitement ; trait épais continu : après exposition à un milieu primaire simulé pendant 650 h.

ce phénomène de diffusion prend place via un réseau de courts-circuits (*i.e.* joints de grains) au sein de la couche d'oxyde. Deuxièmement, l'accumulation de nickel à l'interface externe traduit un phénomène de précipitation, comme cela a déjà été mis en évidence dans le cas de la formation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  à la surface des couches d'oxyde formées en milieu primaire [Marchetti-Sillans, 2007].

## Bilan

La couche d'oxyde obtenue sur un coupon poli miroir, non pré-traité et exposé au milieu primaire simulé est conforme aux résultats de la littérature. L'exposition au milieu primaire d'un coupon prétraité ne modifie pas l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. La teneur en nickel de la couche d'oxyde d'un coupon prétraité est plus faible que celle obtenue sur un coupon sans prétraitement. Dans le cas d'un coupon prétraité, une faible évolution de la teneur en nickel semble indiquer que le mécanisme de relâchement de cet élément dans le milieu primaire passe par une diffusion aux joints de grains dans la couche d'oxyde riche en chrome.

## 7.3.3 Relâchement du nickel

La [figure 7.7](#) résume les quantités de nickel relâchées lors des trois phases de l'essai (montée en température, isotherme et descente en température) et donne également la quantité totale de nickel relâchée pendant les 650 h du test de relâchement. Le bénéfice global d'un prétraitement est clairement visible sur le total de nickel relâché au cours de l'essai : il y a presque quatre fois moins de nickel relâché grâce au prétraitement.

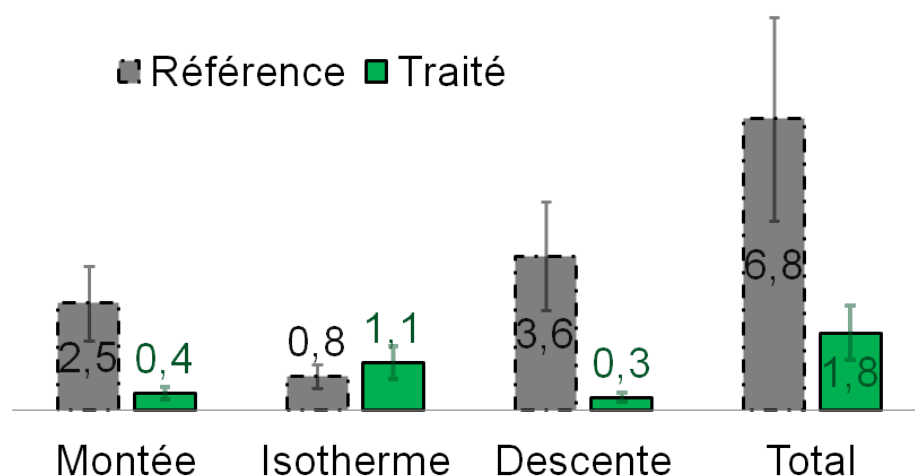


FIGURE 7.7 – Bilan des quantités de nickel relâchées (exprimées en  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ ) durant les différentes phases de l'essai de relâchement en milieu primaire simulé.

Les résultats concernant les coupons non traités (référence) sont en gris entourés d'un trait discontinu et ceux des coupons prétraités apparaissent en vert encadrés d'un trait continu.

*D'après [Brussieux, 2014].*

La protection vis-à-vis du relâchement du nickel est tout particulièrement marquée lors de

la montée en température, visible sur la partie gauche de la [figure 7.7](#). En effet, c'est lors de cette phase que le matériau non traité va former une couche d'oxyde qui pourra par la suite assurer un rôle protecteur vis à vis de la corrosion de l'alliage 690 par le milieu primaire. Pour un coupon prétraité, une couche d'oxyde est déjà établie dès la mise en contact avec le milieu primaire, ce qui explique le moindre relâchement observé dans ce dernier cas.

Les résultats obtenus lors de la descente en température peuvent être expliqués à partir des données publiées dans la littérature sur l'évolution de la solubilité des oxydes et hydroxydes de nickel [Sandler and Kunig, 1981; Chung and Lee, 1990; Chivot, 2004]. Ainsi dans le cas des échantillons n'ayant pas subi de prétraitement, la partie externe de la couche d'oxyde est constituée d'hydroxyde de nickel et de cristallites de ferrite de nickel. Durant le refroidissement la solubilité de ces composés augmente ce qui explique le fort relâchement en nickel mis en évidence dans le cas des échantillons n'ayant pas subi de prétraitement. Cette hypothèse semble corroborée par l'observation par MEB présentée en [figure 7.3c](#) dont les arêtes émoussées mettent en évidence une dissolution partielle du cristallite de ferrite de nickel observé. Dans le cas des échantillons prétraités, la couche d'oxyde étant quasiment exempte de ferrite et/ou d'hydroxyde de nickel, le relâchement de nickel durant le refroidissement reste faible.

En revanche, l'apport du prétraitement lors de la phase isotherme n'est pas évident. Le coupon prétraité semble relâcher un peu plus de nickel lors de la phase isotherme que le coupon de référence. Il est toutefois à noter que les deux valeurs restent très proches. Ce résultat pourrait être expliqué si la concentration en nickel dans le milieu primaire était proche de la limite de solubilité des oxydes et hydroxydes de nickel considérés à 325 °C. S'il est supposé que cette concentration est rapidement atteinte en régime isotherme, et cela quelle que soit la nature (prétraitée ou non) des échantillons étudiés, la cinétique de relâchement du nickel serait alors contrôlée par la vitesse de renouvellement du milieu primaire. Cette hypothèse pourrait permettre d'expliquer pourquoi les vitesses de relâchement mesurées en régime isotherme (présentées en [figure 7.8](#)) sont du même ordre de grandeur que les coupons aient été prétraités ou non. Une telle supposition nécessiterait cependant d'être vérifiée à partir d'expériences complémentaires qui n'ont pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

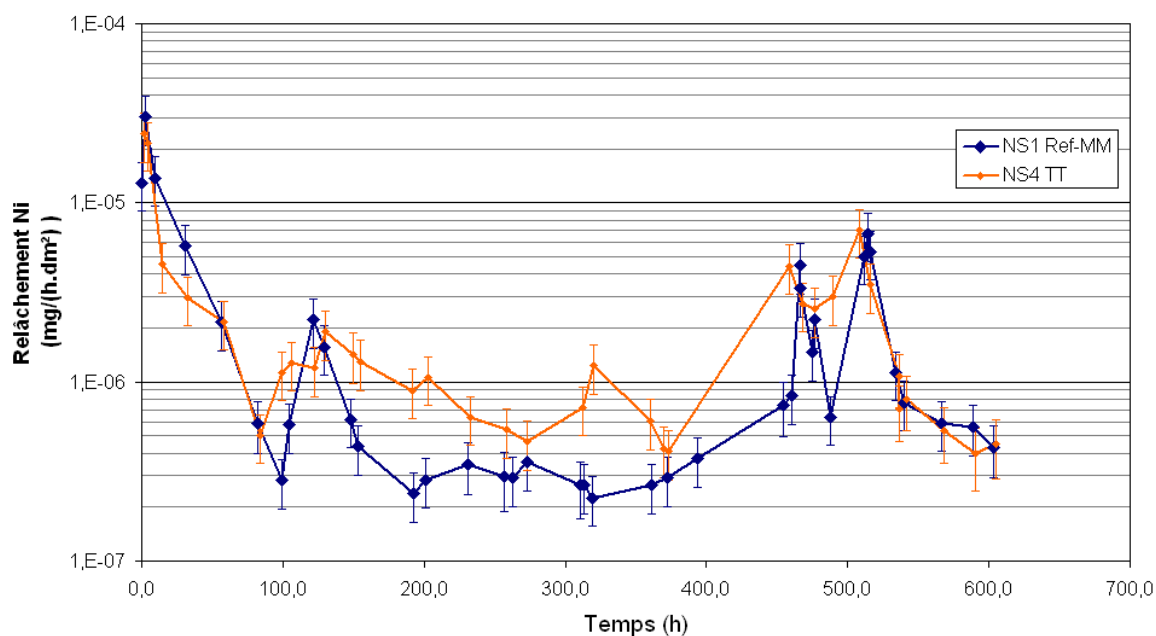


FIGURE 7.8 – Cinétiques de relâchement de nickel en milieu primaire simulé de coupons prétraités (trait continu orange) et de référence (trait continu bleu sombre avec diamants). D'après [Brussieux, 2014].  
*L'augmentation du relâchement vers 400 h est due à une entrée excessive d'oxygène dans la boucle engendrant une modification de la vitesse de relâchement.*

## Bilan

La diminution du relâchement du nickel grâce au prétraitement réalisé est indéniable. Elle est particulièrement marquée lors de la montée et de la descente en température. Le prétraitement choisi a bien permis de limiter le relâchement du nickel.

## Chapitre 8

# Conclusions et Perspectives

Know this  
I will return to this land  
Rebuild where the ruins did stand  
Chain up the demons set free  
Strange alchemy  
Dans : *The Alchemist, The Final Frontier*

Iron Maiden

### 8.1 Conclusion

Les paragraphes qui suivent se proposent de faire ressortir les résultats les plus marquants de cette étude. Ils s'articulent principalement autour des comportements cinétiques, de la morphologie, de la composition et des mécanismes d'établissement d'une couche d'oxyde riche en chrome. L'aboutissement permettant finalement de proposer un prétraitement en vue de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée.

La détermination des incertitudes associées aux mesures de prise de masse a permis de constater que les allures des courbes cinétiques obtenues par thermobalances sous faible ou forte  $P(O_2)$ , respectivement  $10^{-6}$  et 0,2 bar, sont similaires, de type parabolique. Pour des échantillons en alliage 690 non-laminés, polis miroir puis oxydés à 700 °C, l'utilisation de faible ou forte  $P(O_2)$  n'influence pas la cinétique d'oxydation et la constante cinétique parabolique vaut environ  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ . L'augmentation de la densité de défauts d'écrouissage induits par un laminage de 20% ne modifie pas la cinétique d'oxydation mais un taux de laminage de 40% conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation. Un état de surface initial obtenu avec un laminage de 40% suivi d'un polissage au papier SiC de grade 1200 résulte



en une couche d'oxyde d'épaisseur doublée par rapport à un échantillon poli miroir non laminé.

La morphologie de la couche d'oxyde, étudiée par MEB et MET, se présente toujours comme nanocristallisée indépendamment de la  $P(O_2)$  utilisée lors de l'oxydation ; cette couche d'oxyde continue est riche en chrome et de composition proche de la chromine  $Cr_2O_3$ . Des protubérances se forment à l'aplomb des joints de grains de l'alliage 690 à partir d'une dizaine d'heures d'oxydation. Ces protubérances semblent formées exclusivement de chromine ; elles sont associées à des pores dans l'alliage sous-jacent au niveau des joints de grains. Des cristallites éparses riches en Mn (et également en Fe et Ni dans le cas d'une forte  $P(O_2)$ ) dans la partie externe de la couche d'oxyde présentent une structure de type spinelle. La chromite de manganèse  $MnCr_2O_4$  peut raisonnablement être avancée pour une oxydation sous faible  $P(O_2)$  mais aucune précision n'a pu être apportée quant au mélange de spinelles ou au spinelle mixte contenant Fe, Mn, Ni et Cr dans le cas des échantillons oxydés sous forte  $P(O_2)$ . L'augmentation de la durée d'oxydation épaissit la couche d'oxyde et sa morphologie se maintient même pour les essais les plus longs réalisés. Dans le cas des échantillons traités avec une forte  $P(O_2)$ , cette augmentation de la durée d'exposition se traduit par une diminution de la teneur en fer et nickel de la partie externe de la couche. De telles diminution de teneurs en éléments métalliques ont également été mises en avant lors d'oxydation séquencée forte/faible  $P(O_2)$  : le nickel et le fer initialement présents après un transitoire sous forte  $P(O_2)$  sont dissous lors de la croissance de l'oxyde durant l'isotherme qui suit sous faible  $P(O_2)$ . À noter que pour une exposition inverse, une couche d'oxyde créée pendant un transitoire sous faible  $P(O_2)$  ne contient ni nickel ni fer et maintient cette composition même si une forte  $P(O_2)$  est utilisée ensuite lors du palier isotherme. Les défauts générés dans le substrat par laminage et/ou la rugosité de surface accrue modifient légèrement la morphologie de la couche d'oxyde. La densité des protubérances augmente ; elles ne sont alors plus liées aux seuls joints de grains de l'alliage et accroissent l'épaisseur d'oxyde obtenue par rapport à des échantillons polis miroir. Une faible proportion de fer est également détectée dans les échantillons ayant subi un tel traitement de surface et une exposition à faible  $P(O_2)$ .

La diffusion semble être le phénomène limitant la croissance de l'oxyde obtenu à 700 °C sur un substrat d'alliage 690 poli miroir puisque les cinétiques d'oxydation sont paraboliques. Le rôle déterminant de la dissociation de l'oxygène à la surface du substrat a été mis en évidence par l'utilisation de ruthénium et d'or. Ces métaux ayant pour effet respectif d'augmenter et de limiter la dissociation surfacique du dioxygène, la présence d'or élimine le fer et le nickel de la couche d'oxyde obtenue sous forte  $P(O_2)$  tandis que ces deux éléments apparaissent dans la composition d'une couche d'oxyde obtenue sous faible  $P(O_2)$  en présence de ruthénium. Des

expériences dédiées de marquage à l'or, venant s'ajouter à la présence de porosités dans l'alliage métallique sous-jacent, permettent de constater que la croissance de la couche d'oxyde est principalement cationique. Lors d'une oxydation sous faible  $P(O_2)$ , cette croissance cationique associée à la semi-conduction de type-n déterminée par photoélectrochimie (PEC) permettent de dire que les cations interstitiels sont les défauts ponctuels prépondérants dans l'établissement de la couche majoritairement constituée de  $Cr_2O_3$  avec une présence discontinue de chromite de manganèse en partie externe. La chromine est formée à l'aide de chrome interstitiel (noté  $Cr_i^{\bullet\bullet}$ ) auquel s'ajoute du manganèse interstitiel (noté  $Mn_i^{\bullet\bullet}$ ) impliqué dans la formation de  $MnCr_2O_4$ . L'utilisation d'une forte  $P(O_2)$  pour l'oxydation entraîne la présence supplémentaire de fer et de nickel dans la partie externe de la couche d'oxyde. Il faut donc ajouter à la couche de chromine continue une chromite discontinue de nickel, fer et manganèse (notée  $(NiFeMn)Cr_2O_4$ ). La semi-conduction initialement de type-p et de type-n devient majoritairement de type-p au delà d'une certaine durée d'oxydation lorsque la composition de la partie externe de la couche tend vers celle de la chromite de manganèse ( $MnCr_2O_4$ ). L'établissement de la couche d'oxyde au début de l'oxydation s'explique donc par l'intervention de lacunes de chrome (notées  $V_{Cr}'''$ ) et de cations interstitiels ( $Ni_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Fe_i^{\bullet\bullet}$  et  $Mn_i^{\bullet\bullet}$ ). L'oxydation se poursuivant, seules les lacunes de chrome et le manganèse interstitiel semblent conserver leur rôle dans la croissance de la couche.

Les résultats de cette étude laissent à penser qu'une oxydation de 50 h sous faible  $P(O_2)$  à 700 °C sur un échantillon poli miroir présente un pré-traitement optimal pour limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des REP. En effet, cette étude a montré que l'utilisation d'une faible  $P(O_2)$  permettra l'obtention d'une couche exempte de nickel et de fer. L'état de surface choisi assurera une densité de protubérances dans l'oxyde (et donc de pores dans la substrat sous-jacent) minimale. Enfin, ces deux aspects seront renforcés par une durée d'oxydation relativement courte qui limitera la croissance de protubérances et de pores en conservant la présence d'une couche continue et compacte. L'exposition en boucle d'un échantillon ainsi pré-traité ne modifie pas l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. Une faible évolution de la teneur en nickel de cette couche d'oxyde après le test en boucle semble indiquer que le mécanisme de relâchement de cet élément dans le milieu primaire passe par une diffusion aux joints de grains dans la couche d'oxyde riche en chrome. Un prétraitement d'oxydation à haute température a ainsi permis de limiter la quantité de nickel relâché. L'effet bénéfique de ce prétraitement, particulièrement pour les phases de montée et de descente en température, est indéniable.

## 8.2 Perspectives

Ses travaux soulèvent de nombreuses questions concernant l'oxydation d'un alliage industriel largement utilisé dans les conditions très spécifiques du milieu primaire d'un réacteur à eau pressurisée. Plusieurs axes de poursuite d'étude peuvent être avancés. Ils concernent principalement des caractérisations supplémentaires, les premiers instants d'oxydation et un rapprochement avec les conditions industrielles d'une centrale en exploitation.

Lors de ces travaux, le recours à des *marqueurs isotopiques* n'a pu être mis en œuvre pour des raisons de temps. L'utilisation d'oxydation séquencée sous  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  pourrait donner de nouveaux indices et, peut-être, apporter de nouveaux éléments pour enrichir les mécanismes proposés lors de l'oxydation étudiée : la formation des protubérances et des pores associés bénéficierait probablement de telles investigations. En outre, des très faibles quantités de couche obtenue par croissance anionique ont été observée par MET lors des oxydations sous forte  $P(\text{O}_2)$ . La différence de mécanisme induite par l'effet de la  $P(\text{O}_2)$  et se répercutant sur le sens de croissance de la couche d'oxyde mériterait de plus amples investigations. Ce type d'étude pourrait également tirer avantage des effets des marqueurs or et ruthénium pour approfondir la compréhension de l'étape d'interface que constitue la dissociation surfacique de l'oxygène vis-à-vis d'une oxydation globalement contrôlée par des phénomènes de diffusion.

Il a été vu, avec les expériences d'oxydation séquencée faible/forte  $P(\text{O}_2)$  et les expériences de marquage Au et Ru que les *premiers instants d'oxydation* sont décisifs dans la composition de la couche d'oxyde. Le nickel et le fer sont fortement présents dans l'oxyde lors des premiers instants d'exposition puis leur teneur diminue avec l'augmentation du temps d'oxydation ; une expérimentation dédiée en suivant des isotopes de ces éléments lors des premiers instants d'oxydation pourrait profiter à la compréhension de l'édification de la couche d'oxydation aux premiers instants.

Une étude dédiée spécifiquement aux tout *premiers instants d'oxydation* sous faible  $P(\text{O}_2)$  serait probablement réalisable par XPS. Elle permettrait de mieux appréhender les phénomènes ayant lieu pendant la montée en température (relativement lente) réalisée en thermobalance. L'étude de différentes conditions d'arrivée à la température isotherme de 700 °C (variation de la rampe de montée en température) pourrait apporter des éléments de réponse quant aux formations successives ou simultanées des différentes espèces présentes dans la couche d'oxyde avant l'arrivée à la température d'étude et ainsi voir l'influence d'une éventuelle couche barrière déjà formée avant le régime isotherme.

Les essais réalisés en boucle sont très encourageants. Des caractérisations plus poussées

et de nouveaux essais pourraient notamment permettre d'optimiser davantage le prétraitement proposé. L'étude avec des cyclages thermiques, plus proches des conditions pratiques d'opération d'une centrale, donnerait un meilleur aperçu de la tenue d'une couche protectrice réalisée par oxydation haute température dans des conditions thermiques plus exigeantes pour l'oxyde protecteur. Un état de surface des échantillons testés plus proche de celui industriellement constaté sur les tubes de GV —voire la réalisation d'un prétraitement directement sur les tubes— permettrait de franchir une étape supplémentaire vers une *mise en place* de ce type de traitement en réacteur à eau pressurisée.

*Fin*

# Bibliographie

- T. M. Angelu and G. S. Was. The effect of chromium, carbon, and yttrium on the oxidation of nickel-base alloys in high temperature water. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(7) :1877–1883, July 1993. ISSN 0013-4651, 1945-7111. doi : 10.1149/1.2220732. URL <http://jes.ecsdl.org/content/140/7/1877>.
- Clara Anghel and Qian Dong. A gas phase analysis technique applied to in-situ studies of gas–solid interactions. *Journal of Materials Science*, 42(10) :3440–3453, January 2007. ISSN 0022-2461, 1573-4803. doi : 10.1007/s10853-006-1023-6. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-1023-6>.
- Christophe Aronica and Erwann Jeanneau. Diffraction des rayons X, October 2009. URL <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- Hv Atkinson. Development of Grain-Structure in Nickel-Oxide Scale. *Materials Science and Technology*, 4(12) : 1052–1063, December 1988. ISSN 0267-0836. WOS :A1988R822900003.
- Marcel Barret. Présentation "Chimie des minéraux. Composition chimique dun minéral = forte variabilité Analyses chimiques = rendre compte de cette variabilité Introduction.", 2004. URL <http://slideplayer.fr/slide/516817/>. Diapositive 10/38.
- P. Berthod. Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 64(3-4) :235–252, October 2005. ISSN 0030-770X. doi : 10.1007/s11085-005-6562-8. WOS :000231630300005.
- Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W. M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7) :2717–2730, January 2011. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2010.10.051. WOS :000285963200052.
- M. Bioulac, M. F. Capiere, G. Poudroux, F. Champigny, L. Mercier, Y. Rouillon, and F. Vaillant. Replacement of alloy 600 by alloy 690 for steam generator tubes and closure heads in PWR. *The International Nuclear Information System*, 2004. URL [http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:37040643](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:37040643).
- Charles Brussieux. Rapport d’essai de relâchement en boucle PETER 2014 sur plaquettes de 690 traitées par Laser et thermiquement. Rapport AREVA D02-ARV-01-043-234, AREVA, 2014.
- G. Calvarin, A. M. Huntz, and R. Molins. Oxidation mechanism of Ni-20Cr thin strips and effect of a mechanical loading. *Materials at High Temperatures*, 17(2) :257–264, 2000a. ISSN 0960-3409. doi : 10.3184/096034000783640965. WOS :000088773900013.
- G. Calvarin, R. Molins, and A. M. Huntz. Oxidation mechanism of Ni-20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure. *Oxidation of Metals*, 53(1-2) :25–48, February 2000b. ISSN 0030-770X. doi : 10.1023/A:1004578513020. WOS :000085362400002.
- G. Calvarin-Amiri, Régine Molins, and Anne Marie Huntz. Coupling between Oxidation and Mechanical Stresses. Application to the Oxidation of Ni-20Cr Foils. *Materials Science Forum*, 369-372 :467–474, October 2001. ISSN 1662-9752. doi : 10.4028/www.scientific.net/MSF.369-372.467. URL <http://www.scientific.net/MSF.369-372.467>.

- Gaëlle Calvarin Amiri and Anne-Marie Huntz. CORRELATION ENTRE CINETIQUE D'OXYDATION, MICROSTRUCTURE ET COMPORTEMENT MECANIQUE. APPLICATION A DU FEUILLARD Ni-20Cr = CORRELATIONS BETWEEN THE OXIDATION KINETIC, THE MICROSTRUCTURE AND THE MECHANICAL BEHAVIOUR APPLICATION TO Ni-20Cr THIN STRIPS, 1998. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=192862>.
- F. Carrette, M. C. Lafont, G. Chatainier, L. Guinard, and B. Pieraggi. Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325 degrees C. *Surface and Interface Analysis*, 34(1) :135–138, August 2002a. ISSN 0142-2421. doi : 10.1002/sia.1269. WOS :000177885900030.
- F. Carrette, M.c. Lafont, L. Legras, L. Guinard, and B. Pieraggi. Analysis and TEM examinations of corrosion scales grown on alloy 690 exposed to PWR environment. *Materials at High Temperatures*, 20(4) :581–591, January 2003. ISSN 0960-3409. doi : 10.1179/mht.2003.067. URL <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/mht.2003.067>.
- Florence Carrette. *Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliage 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée*. PhD thesis, Toulouse, INPT, February 2002. URL <http://www.theses.fr/2002INPT014G>.
- Florence Carrette, Luc Guinard, Emmanuel Riquelme, and Bernard Pieraggi. Corrosion et relâchement des produits de corrosion de l'Alliage 690 en conditions représentatives des circuits primaires. In *Premier congrès interdisciplinaire sur les matériaux en France*, Tours, October 2002b. URL [http://pem.utbm.fr/materiaux\\_2002/file/pdf/CM18011.PDF](http://pem.utbm.fr/materiaux_2002/file/pdf/CM18011.PDF).
- Jacques Chivot. *Thermodynamique des produits de corrosion : Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O et Ni-H<sub>2</sub>O en fonction de la température*. ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs), Châtenay-Malabry, France, 2004. ISBN 978-2-9510108-6-4.
- Jin Yop Chung and Kun Jai Lee. The solubility of magnetite and nickel ferrite in high temperature aqueous solutions. *High temperature science*, 30(1) :51–67, 1990. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=5509860>.
- Pierre Coppolani, Nathalie Hassenboelher, Jacques Joseph, Jean-François Petetrot, Jean-Pierre Py, and Jean-Sébastien Zampa. *La chaudière des réacteurs à eau sous pression*. Collection : Génie Atomique. EDP Sciences, November 2004. ISBN 2-86883-741-7.
- S. Daghigh, Jean Lu Lebrun, and A.M. Huntz. Stresses in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Developed on Ni-30Cr. *Materials Science Forum*, 251-254 :381–388, 1997. ISSN 1662-9752. doi : 10.4028/www.scientific.net/MSF.251-254.381. URL <http://www.scientific.net/MSF.251-254.381>.
- Christophe Dang Ngoc Chan. Microscope électronique en transmission (MET), December 2014. URL <http://deuns.chez.com/sciences/matiere/met.html>. Université de La Rochelle.
- Jean-Louis DAUDON. *Thermogravimétrie*. Ed. Techniques Ingénieur, 2001. Collection les essentiels ; réf : P1260.
- F. Delabrouille, B. Viguier, L. Legras, and E. Andrieu. Effect of the chromium content on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurised nuclear reactors. *Materials at High Temperatures*, 22(3-4) : 287–292, January 2005a. ISSN 0960-3409. doi : 10.1179/mht.2005.033. URL <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/mht.2005.033>.
- Frédéric Delabrouille, L. Legras, F. Vaillant, P. Scott, B. Viguier, and E. Andrieu. Effect of the chromium content and strain on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized water reactors. In *Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors -*, pages 903–909. T.R. Allen, P.J. King, and L. Nelson – TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2005b.
- Julien Deleume. *Facteurs métallurgiques et mécaniques contrôlant l'amorçage de défauts de corrosion sous contrainte dans l'alliage 718 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression*. Phd, Institut National Polytechnique de Toulouse, November 2007. URL <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000608/>.

- E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Haensel, T. Norby, L. Singheiser, and W. J. Quadakkers. Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low-pO(2) gases. *Corrosion Science*, 50(6) :1753–1760, June 2008. ISSN 0010-938X. doi : 10.1016/j.corsci.2008.03.001. WOS :000257306400029.
- Alain Galerie, S. Henry, Yves Wouters, Michel Mermoux, Jean-Pierre Petit, and Laurent Antoni. Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15-18cr ferritic stainless steel oxidation in water vapour. *Materials at high temperatures*, 22(1-2) :pp. 105–112, February 2005. doi : 10.3184/096034005782750527. URL <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00333238>.
- Cs Giggins and Fs Pettit. Oxidation of Ni-Cr Alloys Between 800 Degrees and 1200 Degrees C. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 245(12) :2495–&, 1969. ISSN 0543-5722. WOS :A1969F076400002.
- Sylvain Girard. *Diagnostic du colmatage des générateurs de vapeur à l'aide de modèles physiques et statistiques*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, December 2012. URL <http://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00798355>.
- Luc Guinard, C. Gabet, T. Czerwec, E. Riquelme, and O. Kerrec. Effect of surface passivation of Inconel 690 on oxidation in primary circuit conditions. In *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 8*, pages 67–72, Bournemouth, UK, October 2000. Thomas Telford. ISBN 978-0-7277-2958-3.
- Y. Hemmi, N. Ichikawa, N. Saito, and T. Masuda. Electrochemical Considerations Regarding General Corrosion of Materials. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 31(11) :1202–1213, November 1994. ISSN 0022-3131. doi : 10.3327/jnst.31.1202. WOS :A1994PY52200008.
- S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J.-P. Petit, and A. Galerie. Characterization of Chromia Scales Grown on Pure Chromium in Different Oxidizing Atmospheres. *Materials at High Temperatures*, 17(2) :231–234, May 2000. ISSN 0960-3409. doi : 10.1179/mht.2000.17.2.008. URL <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/mht.2000.17.2.008>.
- Manabu Kanzaki, Yasuyoshi Hidaka, and Yasuhiro Masaki. The effect of surface treatment on reducing the metal release from Ni-base alloy in high temperature water. In *Proceedings of the Nuclear Plant Chemistry Conference 2010 (NPC 2010)*, Quebec City, Quebec, Canada, October 2010.
- O Knacke, O Kubaschewski, and K Hesselmann. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer-Verlag ; Verlag Stahleisen, Berlin ; New York ; Düsseldorf, 1991. ISBN 3-540-54014-8 978-3-540-54014-4 0-387-54014-8 978-0-387-54014-6 3-514-00363-7 978-3-514-00363-7.
- Pierre Laghoutaris. *Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, February 2009. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00407846>.
- Mathias Laurin. Principle of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) | TikZ example, May 2015. URL <http://www.texample.net/tikz/examples/principle-of-x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>.
- H. Lefaix-Jeuland, L. Marchetti, S. Perrin, M. Pijolat, M. Sennour, and R. Molins. Oxidation kinetics and mechanisms of Ni-base alloys in pressurised water reactor primary conditions : Influence of subsurface defects. *Corrosion Science*, 53(12) :3914–3922, December 2011. ISSN 0010-938X. doi : 10.1016/j.corsci.2011.07.024. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X1100391X>.
- R. Lindner and Å. Åkerström. Diffusion von Ni-63 in Nickelspinellen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 18(5\_6) :303–307, 1958. ISSN (Print) 0942-9352. doi : 10.1524/zpch.1958.18.5\_6.303. URL [http://www.degruyter.com/dg/viewarticle/j\\$002fzpch.1958.18.issue-5\\_6\\$002fzpch.1958.18.5\\_6.303\\$002fzpch.1958.18.5\\_6.303.xml](http://www.degruyter.com/dg/viewarticle/j$002fzpch.1958.18.issue-5_6$002fzpch.1958.18.5_6.303$002fzpch.1958.18.5_6.303.xml).
- Abdelhalim Loucif. *Caractérisation photoélectrochimique des oxydes formés sur alliages base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée*. PhD thesis, Université de Grenoble, November 2012. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00842998>.



- Y. Madi, M. Latu-Romain, S. Mathieu, V. Parry, J.-P. Petit, M. Vilasi, and Y. Wouters. Semiconducting properties of thermal scales grown on a chromia-forming alloy under controlled oxygen partial pressures. *Corrosion Science*, 87(0) :218–223, 2014. ISSN 0010-938X. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.029>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X14002856>. Keywords : A. Alloy, C. High temperature corrosion.
- L. Marchetti, S. Perrin, Y. Wouters, F. Martin, and M. Pijolat. Photoelectrochemical study of nickel base alloys oxide films formed at high temperature and high pressure water. *Electrochimica Acta*, 55(19) :5384–5392, July 2010. ISSN 0013-4686. doi : 10.1016/j.electacta.2010.04.063. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610006201>.
- Loïc Marchetti, Stéphane Perrin, Olivier Raquet, and Michèle Pijolat. Corrosion Mechanisms of Ni-Base Alloys in Pressurized Water Reactor Primary Conditions. *Materials Science Forum*, 595-598 :529–537, 2008. ISSN 1662-9752. doi : 10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.529. URL <http://www.scientific.net/MSF.595-598.529>.
- Loïc Marchetti-Sillans. *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : Apport à la compréhension des mécanismes*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, November 2007. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00991918>.
- Bruna Martin Cabanas. *Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP - sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, November 2010. URL <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00595061>.
- Ns McIntyre, Tc Chan, and C. Chen. Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel-Chromium Alloy During Low-Pressure Oxidation at 500-600-Degrees-C. *Oxidation of Metals*, 33(5-6) :457–479, June 1990. ISSN 0030-770X. doi : 10.1007/BF00666809. WOS :A1990DL13600005.
- Stanislaw Mrowec. *Defects and diffusion in solids : an introduction*, volume 5 of *Materials science monograph*. Elsevier, 1980. ISBN 0-444-99776-8. Formule utilisée en page 391.
- NSST. (GD-OES) | , May 2015. URL [http://www.nsst.nssmc.com/research\\_support/bun\\_gd-oes.html](http://www.nsst.nssmc.com/research_support/bun_gd-oes.html). Nippon Steel & Sumikin Technology Co,Ltd.
- N. Patibandla, Ta Ramanarayanan, and F. Cosandey. Effect of Ion-Implanted Cerium on the Growth-Rate of Chromia Scales on Ni-Cr Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(7) :2176–2184, July 1991. ISSN 0013-4651. doi : 10.1149/1.2085946. WOS :A1991FW34100057.
- André Perrin. Principe du MEB et de la microanalyse par EDS (cours d’André Perrin de l’Université de Rennes 1), April 2014. URL [http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe\\_MEB.html](http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html).
- Jean Philibert. *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Éd. de Physique, Les Ulis, France, 1985. ISBN 2-86883-004-8.
- Bagas Pujilaksono, Torbjörn Jonsson, Mats Halvarsson, Itai Panas, Jan-Erik Svensson, and Lars-Gunnar Johansson. Paralineer oxidation of chromium in  $O_2 + H_2O$  environment at 600–700 °C. *Oxidation of Metals*, 70(3-4) :163–188, 2008. ISSN 1573-4889. URL <http://publications.lib.chalmers.se/publication/72870-paralineer-oxidation-of-chromium-in-o2-h2o-environment-at-600700-c>.
- Christelle Rives-Gabet. *Étude de l’oxydation en phase gazeuse Ar- $O_2$ - $H_2$  de l’Inconel 690, à basse pression et en condition de post-décharge en flux : évaluation comparée du traitement vis-à-vis de la corrosion généralisée de l’alliage en eau pressurisée à 320 °C*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, France, 2001.
- A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, J. N. V. Souza, M. D. Martins, and F. Jomard. Diffusion of nickel in single- and polycrystalline  $Cr_2O_3$ . *Philosophical Magazine*, 88(3) :391–405, 2008. ISSN 1478-6435. doi : 10.1080/14786430701848046. WOS :000253153400008.
- Y. L. Sandler and R. H. Kunig. The Solubility of Nickel Ferrite in Aqueous Boric Acid Solution. *Nuclear Science and Engineering*, 77(2) :211–218, February 1981. URL [http://www.ans.org/pubs/journals/nse/a\\_21354](http://www.ans.org/pubs/journals/nse/a_21354).

- Pierre Sarrazin, Alain Galerie, and Jacques Fouletier. *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*. EDP Sciences, 2000. ISBN 978-2-86883-472-0.
- Mohamed Sennour, Loïc Marchetti, Frantz Martin, Stéphane Perrin, Régine Molins, and Michèle Pijolat. A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 402(2-3) :147–156, July 2010. ISSN 00223115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.05.010. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002231151000200X>.
- Special Metals Corporation. Inconel (r) alloy 690, October 2009. URL <http://www.specialmetals.com/documents/Inconel%20alloy%20690.pdf>. Publication Number SMC-079.
- UNS. Le microscope électronique à balayage (MEB), February 2012. URL <http://physique.unice.fr/sem6/2007-2008/PagesWeb/MEB/notions.html>. Université Nice Sophia Antipolis Département de physique.
- Yves Wouters, Alain Galerie, L. Antoni, and Jean-Pierre Petit. Study and Imaging by Photoelectrochemical Techniques of Oxide Films Thermally Grown on Titanium. In *Institute of Materials*, pages 418–424, Cambridge, 1997. Institute of Materials. ISBN 1-86125-034-7. URL <https://getinfo.de/app/Study-and-Imaging-by-Photoelectrochemical-Techniques/id/BLCP%3ACN022312994>.
- Yves Wouters, Alain Galerie, and Jean Pierre Petit. Photoelectrochemical Characterisation of Chromia Scales Thermally Grown on Various Metal Substrates. *Materials Science Forum*, 595-598 :1181–1188, 2008. ISSN 1662-9752. doi : 10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.1181. URL <http://www.scientific.net/MSF.595-598.1181>.

## Chapitre 9

# Annexes

### 9.1 Méthode d'enrobage des échantillons oxydés pour observation en coupes transverses

Les observations des coupes transverses étant effectuées par MEB, il est capital d'avoir un enrobage qui permette la circulation des électrons. Afin de protéger la couche d'oxyde à observer, une succession de dépôts est réalisée comme le montre la [figure 9.1](#). En s'éloignant de l'échantillon, sont présentes une couche d'or, plusieurs feuilles de papier aluminium et enfin une résine d'enrobage. Ces trois éléments englobent l'éprouvette à étudier.

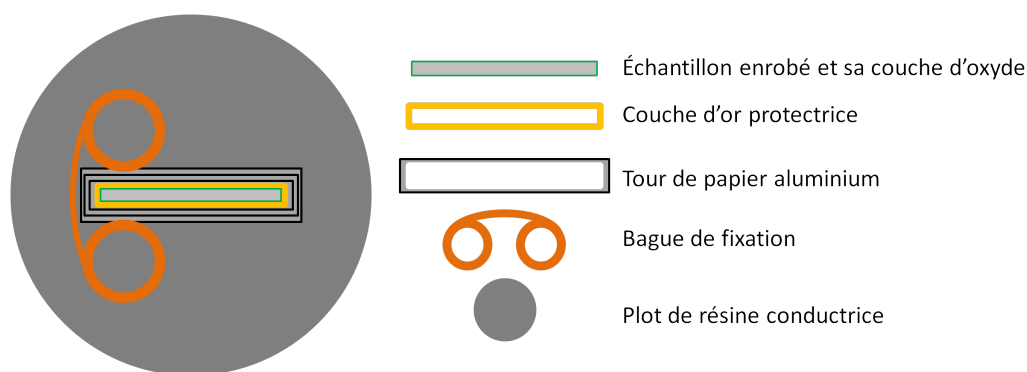


FIGURE 9.1 – Schéma représentant les différents éléments présents dans une vue en coupe d'un échantillon de 690 enrobé dans une résine conductrice avec différentes couches métalliques de protection.

La première étape est une pulvérisation cathodique d'or de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (zone dorée sur la [figure 9.1](#)). Outre la protection de la surface oxydée contre les dommages extérieurs qu'elle pourrait subir, elle isole également la couche d'oxyde de la résine d'enrobage avec un métal qui ne peut pas être confondu avec un élément présent dans l'alliage 690. De plus, l'or étant un élément avec un grand numéro

atomique<sup>1</sup> et une bonne conductivité électrique, il se visualise très bien en microscopie électronique et même une épaisseur de seulement 30 nm forme un liseré très clair facile à repérer.

Lors du refroidissement de l'enrobage, il arrive fréquemment que la résine se rétracte et ce retrait peut créer un vide entre l'enrobage et l'éprouvette étudiée ce qui empêche l'écoulement des électrons hors de l'échantillon et sature l'image obtenue (ce phénomène est connu comme la "charge" de l'échantillon). Pour limiter l'effet de ce retrait, l'échantillon oxydé et doré est entouré trois ou quatre fois de papier aluminium (zone faites de rectangles gris et noirs sur la [figure 9.1](#)). Ainsi l'adhérence et le retrait de la résine perturbent uniquement le premier tour de papier aluminium. De plus, l'aluminium va facilement remplir les éventuels trous dans l'enrobage et le repérage de gros amas d'aluminium sera un indice de la présence de cavité.

Enfin, cette superposition de couches est maintenue en place à la verticale par de petits supports métalliques (partie orange de la [figure 9.1](#)) au sein d'une résine conductrice. Le résultat final est un cylindre noir de 3 ou 5 cm de diamètre pour environ 2 cm de hauteur.

Une fois l'enrobage prêt, il est poli afin d'avoir une surface à analyser propre et de rugosité assez faible pour que l'oxyde soit visible. Pour limiter les dégâts que pourrait subir l'échantillon l'enrobage n'est pas coupé à la tronçonneuse mais poli avec un papier SiC de grade 80 ou 120 afin d'éliminer une épaisseur suffisante (au moins 1 mm sur les 10 mm de large des éprouvettes) pour être à même de faire une observation en coupe dans le cœur du matériau oxydé et non juste à sa périphérie. Cette technique permet également de garder une surface d'observation bien perpendiculaire aux faces de l'éprouvette et que l'observation de la couche d'oxyde, et notamment l'estimation de son épaisseur, ne soit pas faussée par une coupe biaise. Le polissage est ensuite le même que pour les échantillons avant oxydation : utilisation de papier SiC jusqu'au grade 4000 puis pâte diamantée 3 et 1  $\mu\text{m}$  avant l'étape finale du polissage faite avec de l'OPA-A : une suspension d'alumine (taille de grain 0,025  $\mu\text{m}$ , pH=4; Struers). Les enrobages sont ensuite rincés dans un bain à ultrason à l'eau distillée; ils y sont posés sur le côté afin que les impuretés éventuellement coincées dans les retraits ou les trous de l'enrobage puissent tomber. Enfin, ils sont nettoyés individuellement à l'aide d'un coton imbibé d'acétone puis d'éthanol avant d'être séchés à l'air comprimé et conservés dans un dessiccateur.

---

<sup>1</sup>Pour comparaison, les numéros atomiques (Z) des autres éléments de l'alliage sont Z(Ni)=28, Z(Cr)=24 et Z(Fe)=26, bien plus faibles que Z(Au)=79

## 9.2 Protocole et artefacts de mesure en thermogravimétrie

Le protocole utilisé lors de ces essais est décrit ci-dessous.

**La mise en place de l'échantillon** doit être effectuée avec soin et le plus proche possible de la position de celle de l'éprouvette non oxydable de référence. La hauteur dans le four est l'élément le plus important et elle est assurée par la succession de fines tiges de platine identiques (lignes d'accroche) entre le four de la référence et celui de l'échantillon. L'échantillon poli miroir est mesuré et pesé afin de pouvoir ensuite rapporter la variation de masse mesurée en thermogravimétrie à une variation de masse par unité de surface ou encore d'exprimer la variation de masse par rapport à la masse initiale. Cette prise de cotes permet également de comparer les mesures réelles de l'échantillon d'essai après polissage avec les dimensions de l'éprouvette de référence.

**L'équilibrage** permet de s'assurer que la précision de la tête de la thermobalance ne va pas être entravée par un mauvais niveau de départ. Cet équilibrage a pour but premier de compenser la différence de densité entre l'éprouvette de référence en platine et celle de l'échantillon en alliage 690 puisque ces deux éprouvettes doivent être de même dimensions. Ainsi le système de mesure de la tête de la thermobalance peut commencer la mesure avec une correction aussi faible que possible et donc une plus grande précision (plus la correction pour rétablir l'équilibre est grande, plus les erreurs de mesures seront importantes). De plus, si la prise ou la perte de masse au cours d'un essai est importante, il est possible de sortir du domaine de masse dans lequel le système de bobines de rééquilibrage automatique de la tête de la thermobalance est efficace. Meilleur est l'équilibrage initial meilleure sera la précision de la mesure.

**La mise sous vide** de la thermobalance permet un premier nettoyage des fours et de la tête de l'appareil. Cette étape permet d'éliminer toute trace d'humidité potentiellement déposée sur les parois du four et d'enlever un maximum de gaz parasite du système : lors de l'introduction de l'échantillon les fours sont ouverts dans le laboratoire et donc remplis d'air ambiant. La mise sous vide – même s'il ne s'agit que d'un vide primaire – permet de purger l'appareil de l'air qui pourrait très fortement perturber la teneur en dioxygène d'un essai à faible  $P(O_2)$  en plus d'introduire des espèces telles que  $CO_2$  ou autres pollutions atmosphériques.

**Le balayage avec le gaz d'essai** à température ambiante (aussi appelé **stabilisation**) est complémentaire de la mise sous vide. Les objectifs sont les mêmes que ceux de la mise sous vide ; mais il faut garder à l'esprit que l'élimination des impuretés gazeuses par balayage est bien moins efficace qu'une mise sous vide. Le balayage est toutefois très important puisqu'il va permettre de mettre à l'équilibre les gaz en circulation dans l'appareil (dans la tête et dans les fours) et donc minimiser les perturbations de l'ATG à venir, perturbations dues aux phénomènes physiques de gaz en circulation lors d'un changement de température. Pour s'assurer de la bonne réalisation de cette étape, la variation de masse est mesurée lors du balayage ; l'intégralité de cette phase se faisant à température ambiante les variations de masses mesurées ne peuvent être dues à des phénomènes d'oxydation et sont uniquement le reflet de la mise en place d'un équilibre dans les mouvements de gaz au sein

des deux fours. Une fois que les variations de cette étape de stabilisation sont de l'ordre de grandeur de la précision de mesure de l'appareil,  $\pm 5 \mu\text{g}$ , la stabilisation, la stabilisation est poursuivie au moins une vingtaine d'heures.

**La montée en température et l'essai** proprement dit suivent alors la stabilisation. Tout au long de la montée, du maintien et de la descente en température les deux fours sont régulés séparément de manière à maintenir les échantillons à  $700^\circ\text{C}$ . En revanche, les éléments constitutifs de la tête de la thermobalance ne peuvent supporter la température des essais. Afin que la thermobalance "garde la tête froide" mais également pour garantir le bon état des joints qui assurent l'étanchéité des fours et de la tête, un refroidissement par jupes d'eau est positionné entre le haut des fours et le bas de la tête. La température de l'eau de ces jupes est maîtrisée par un régulateur à eau en circuit fermé de type refroidisseur à circulation FC 1600T Julabo. Les températures de fonctionnement utilisées dans la présente étude sont de  $700^\circ\text{C}$  pour le maintien en température lors des essais avec une température de régulation des jupes d'eau comprise entre  $25$  et  $29^\circ\text{C}$ .

### 9.3 Du rôle primordial de la stabilisation en thermogravimétrie

Lors des premiers essais, une évaluation de renouvellement du gaz dans la thermobalance avait été faite afin d'estimer la durée nécessaire d'un balayage pour nettoyer les fours. Il est généralement estimé que pour nettoyer un contenant par rinçage il faut renouveler son volume plusieurs fois ; en surestimant le volume de la thermobalance à 4 L et avec un débit d'environ 3 L/heure en sortie, un balayage de 4 ou 5 heures aurait dû être suffisant pour renouveler efficacement tout le milieu d'essai d'une thermobalance. Toutefois, une forte différence apparaissait alors pour les cinétiques obtenues entre les essais réalisés sous forte et faible  $P(O_2)$  comme l'illustre la [figure 9.2](#).

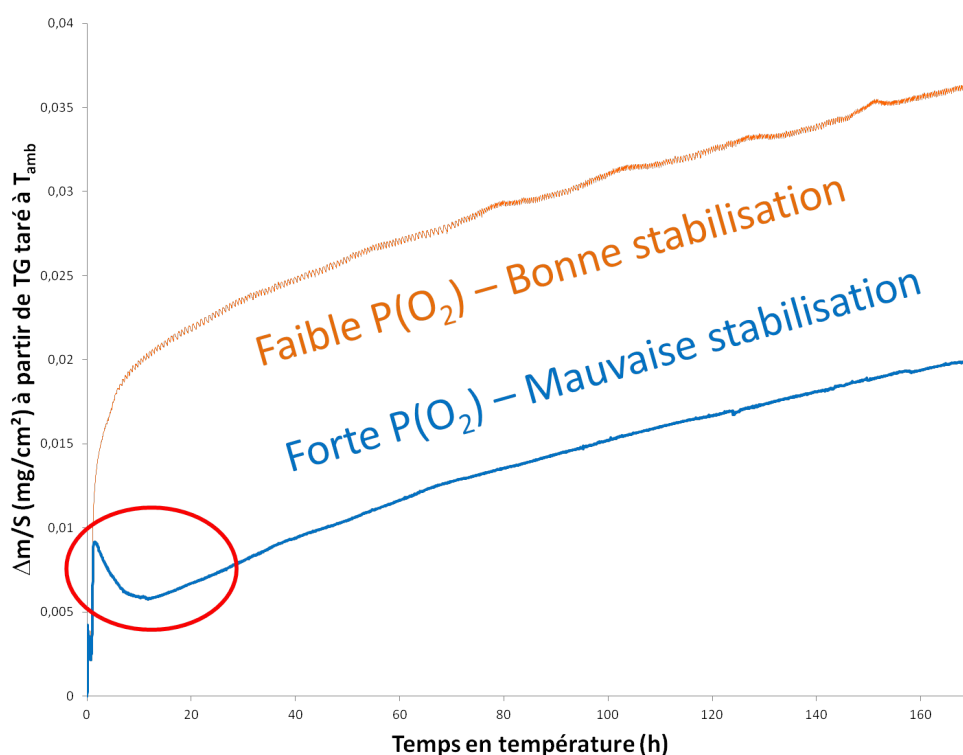


FIGURE 9.2 – Comparaison de deux ATG réalisées sur du 690 poli miroir à 700 °C avec différentes atmosphères gazeuses.  
Haut : faible  $P(O_2)$

Bas : forte  $P(O_2)$  avec mauvaise stabilisation

Le cercle rouge met en évidence une perte de masse fictive jusqu'à environ dix heures d'oxydation pour la courbe du bas qui n'apparaît pas sur la courbe du haut.

Il s'est avéré que cette particularité était due à une mauvaise stabilisation avant l'essai de corrosion. En effet, l'essai sous forte  $P(O_2)$  voyait uniquement le gaz porteur pendant tout le long de la stabilisation alors qu'un essai à forte  $P(O_2)$  se fait avec un mélange de deux gaz qui doivent d'abord circuler dans la thermobalance dans les conditions de l'essai afin de s'assurer que le régime de circulation des différentes espèces sera stable

lors de la montée en température. Ce phénomène, bien que compensé par l'utilisation d'une thermobalance symétrique, peut être observé car les variations de masse sont très faibles dans cette étude. Une fois la procédure de stabilisation scrupuleusement respectée l'apparente perte de masse (par ailleurs très reproductible d'un essai sur l'autre en maintenant la même mauvaise stabilisation) disparaît comme le montre la [figure 9.3](#).

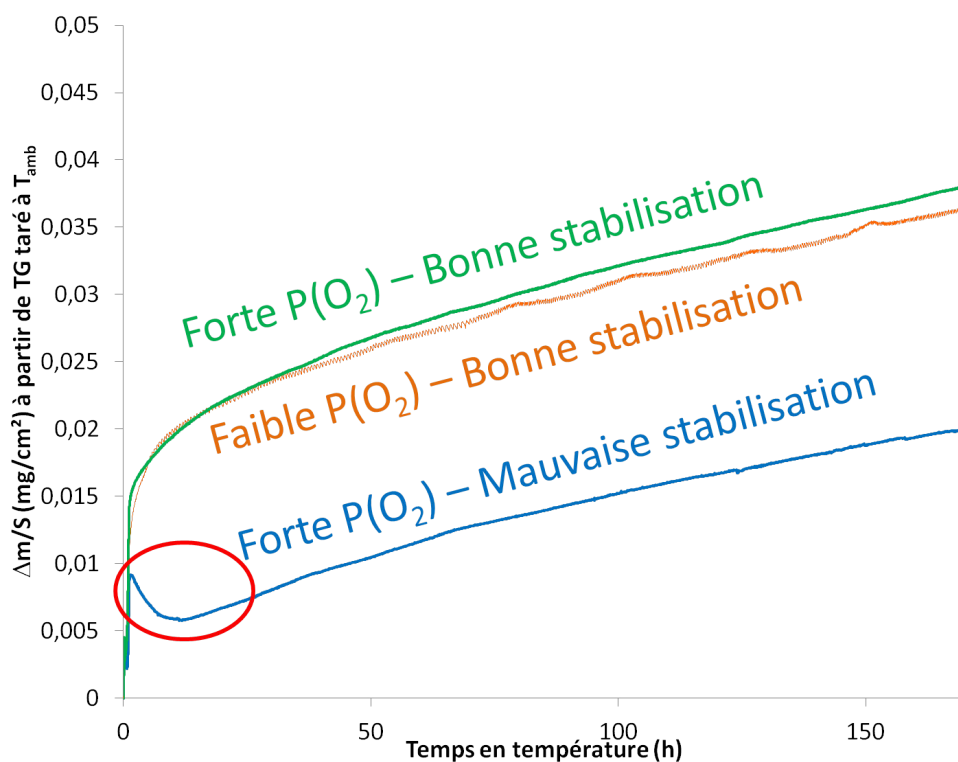


FIGURE 9.3 – Comparaison de deux ATG réalisées sur du 690 poli miroir à 700 °C avec différentes atmosphères gazeuses.  
Haut : forte  $P(O_2)$  avec procédure de stabilisation adéquate  
Milieu : faible  $P(O_2)$   
Bas : forte  $P(O_2)$  avec mauvaise stabilisation

Le cercle rouge met en évidence une perte de masse fictive jusqu'à environ dix heures d'oxydation pour la courbe du bas qui n'apparaît plus sur la courbe du haut, effectuée avec une stabilisation correcte .



## 9.4 Démonstration de la loi parabolique complète

Les calculs qui suivent traitent du cas d'un régime cinétique mixte contrôlé par une étape interfaciale et une étape diffusive dans la couche d'oxyde. Ils donnent l'expression de la loi parabolique complète telle qu'elle est abordée dans l'[équation \(4.5\)](#) en page 69 au chapitre 4. Deux cas sont à envisager pour établir l'expression de la croissance de la couche d'oxyde : (1) le substrat est "brut" et constitué d'alliage 690 sans trace d'oxyde ou (2) le substrat est déjà recouvert d'une couche d'oxyde appelé *oxyde natif* avant l'oxydation régie par la loi cinétique.

### 9.4.1 Sans oxyde natif

Hypothèses :

1. La croissance se fait à température constante.
2. À l'instant initial, l'alliage n'est pas recouvert d'un film d'oxyde natif.

En régime cinétique pur d'interface, la croissance de la couche d'oxyde peut s'écrire :

$$e = k_l \cdot t$$

et

$$\frac{de}{dt} = k_l$$

C'est une **croissance linéaire**.

En régime cinétique pur de diffusion dans l'oxyde, la croissance de la couche d'oxyde peut être décrite par une loi parabolique :

$$e = \sqrt{k_p t}$$

et

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{2\sqrt{k_p t}} = \frac{k_p}{2e}$$

Si la croissance de la couche résulte maintenant d'un régime cinétique mixte interface/diffusion, sa vitesse de croissance peut être déduite de la loi des lenteurs<sup>2</sup> :

---

<sup>2</sup>Selon [Sarrazin et al., 2000], "On appelle lenteur l'inverse d'une vitesse. En régime cinétique mixte, la lenteur de la réaction globale est égale à la somme des lenteurs de chacun des processus limitants considéré seul."

$$\frac{dt}{de} = \frac{1}{k_l} + \frac{2e}{k_p} \iff \frac{de}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{2e}{k_p}}$$

d'où

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_l}{1 + \frac{2k_l}{k_p}e}$$

Il est possible de définir  $e_{tc} = \frac{k_p}{2k_l}$  comme l'épaisseur pour laquelle la vitesse en régime parabolique pur est égale à la vitesse en régime linéaire pur et réécrire la vitesse en régime mixte sous la forme :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_l}{1 + \frac{e}{e_{tc}}}$$

En intégrant cette loi de vitesse pour obtenir la cinétique de croissance de la couche, le résultat est :

$$\frac{1 + \frac{e}{e_{tc}}}{k_l} de = dt \iff \int_0^t dt = \int_0^e \frac{de}{k_l} + \int_0^e \frac{e}{k_l e_{tc}} de \iff t = \frac{e}{k_l} + \frac{e^2}{2k_l e_{tc}} = \frac{e}{k_l} + \frac{e^2}{k_p}$$

En considérant alors l'égalité précédente comme un polynôme de degré deux dont seule la racine positive est conservée (une épaisseur négative n'ayant pas de sens physique), et en conservant  $e_{tc} = \frac{k_p}{2k_l}$ , l'expression de l'épaisseur  $e$  peut être déduite :

$$e = \sqrt{k_p t + e_{tc}^2} - e_{tc}$$

Qui peut aussi s'écrire sous une forme dégageant plus facilement les comportements aux temps courts et longs, comme :

$$e = e_{tc} \sqrt{\frac{k_p t}{e_{tc}^2} + 1} - e_{tc}$$

Quand  $t \rightarrow 0$ ,  $\frac{k_p t}{e_{tc}^2} \xrightarrow{t \rightarrow 0} 0$  et  $e \xrightarrow{t \rightarrow 0} e_{tc} \left(1 + \frac{k_p t}{2e_{tc}^2}\right) - e_{tc} = \frac{k_p t}{2e_{tc}} = k_l t$ ,  $e$  est alors quasiment une droite, celle du régime pur linéaire.

Quand  $t \rightarrow \infty$ ,  $e \approx \sqrt{k_p t} - e_{tc}$ ,  $e$  suit une loi parabolique qui atteint au temps  $t$  une épaisseur plus faible que celle atteinte en régime pur, de  $e_{tc}$ .

Finalement deux paramètres suffisent à décrire cette loi :  $k_p$  et  $e_{tc}$ .  $e_{tc}$  représentant l'épaisseur pour laquelle les vitesses en régime pur sont égales ; c'est l'épaisseur à partir de laquelle le processus de diffusion devient plus lent que le processus linéaire. Comme  $e_{tc} = \frac{k_p}{2k_l}$ , cette loi peut aussi être définie avec les paramètres  $k_p$  et  $k_l$ , qui sont les deux constantes indépendantes qui décrivent la loi cinétique.

### 9.4.2 Oxyde déjà présent au début de l'oxydation isotherme

Généralisons désormais la loi cinétique précédente aux cas de cette étude, dans laquelle il existe, au début du régime isotherme une couche d'oxyde d'épaisseur  $e_0$  constituée de l'oxyde natif et de l'oxyde créé pendant le transitoire en température.

Hypothèses :

1. La croissance se fait à température constante.
2. À l'instant initial, l'alliage est recouvert d'un film d'oxyde d'épaisseur  $e_0$  qui (outre l'oxyde natif) s'est formé pendant le transitoire en température. Il est donc considéré que peu importe la façon dont cette première couche d'oxyde est apparue, elle est déjà présente quand on commence l'oxydation en température (à 700°C dans le cas de cette étude).

Le régime pur de croissance linéaire s'écrit désormais :

$$e = k_l \cdot t + e_0 \iff \frac{de}{dt} = k_l$$

Le régime pur de croissance parabolique s'écrit :

$$e = \sqrt{k_p t + e_0^2} \iff \frac{de}{dt} = \frac{k_p}{2\sqrt{k_p t + e_0^2}} = \frac{k_p}{2e}$$

La loi de vitesse du régime mixte interface/diffusion se déduit comme précédemment de la loi des lenteurs :

$$\frac{dt}{de} = \frac{1}{k_l} + \frac{2e}{k_p} \iff \frac{de}{dt} = \frac{k_l}{1 + \frac{e}{e_{tc}}}$$

Pour l'instant, les expressions sont semblables au cas précédant. Toutefois, l'intégration de cette loi de vitesse donne un résultat un peu différent :

$$\begin{aligned} \int_0^t dt &= \int_{e_0}^e \frac{de}{k_l} + \int_{e_0}^e \frac{e}{k_l e_{tc}} de \\ t &= \frac{e - e_0}{k_l} + \frac{e^2 - e_0^2}{k_p} \end{aligned}$$

qui peut aussi s'écrire :

$$t = \frac{e^2}{k_p} + \frac{e}{k_l} - \left( \frac{e_0^2}{k_p} + \frac{e_0}{k_l} \right)$$

Par la suite, en appelant  $\tau$  le temps égal à  $\frac{e_0^2}{k_p} + \frac{e_0}{k_l}$  il est alors possible d'écrire

$$t = \frac{e^2}{k_p} + \frac{e}{k_l} - \tau$$

d'où l'expression de l'épaisseur (seule la racine positive du polynôme est conservée) :

$$e = \sqrt{k_p(t + \tau) + e_{tc}^2} - e_{tc}$$

Cette expression montre que  $\tau$  serait en réalité le temps nécessaire pour atteindre l'épaisseur  $e_0$  du cas précédent sans oxyde natif donc si l'alliage "nu" suivait une loi cinétique mixte interface/diffusion à 700°C.

Ce résultat appelle deux remarques quant à la vitesse de croissance de l'oxyde :

Si  $\left. \frac{de}{dt} \right|_{t=0} = \frac{k_l}{1 + \frac{e_0}{e_{tc}}}$ , et si  $e_0 \ll e_{tc}$ ,  $\left. \frac{de}{dt} \right|_{t=0} \approx k_l$ , la présence d'une épaisseur initiale n'a pas d'influence notable sur l'allure de la cinétique d'oxydation : une droite observée aux temps courts deviendra une parabole aux temps longs.

Et si  $e_0 \gg e_{tc}$ ,  $\left. \frac{de}{dt} \right|_{t=0} \approx \frac{k_l \cdot e_{tc}}{e_0} = \frac{k_p}{2e_0}$ , la présence d'une épaisseur initiale fait disparaître le stade linéaire et

la cinétique est parabolique dès les premiers instants.

### 9.4.3 Résumé

Analyse dimensionnelle :

Notation	Désignation	Grandeur physique	Unité SI	Unité usuelle
$e$	épaisseur d'oxyde	longueur	m	nm
$t$	temps d'oxydation isotherme	temps	s	h
$k_l$	constante cinétique linéaire	longueur · temps <sup>-1</sup>	m · s <sup>-1</sup>	nm · h <sup>-1</sup>
$k_p$	constante cinétique parabolique	longueur <sup>2</sup> · temps <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>	nm <sup>2</sup> · h <sup>-1</sup>

Alliage initialement "nu"	$e_0$ oxyde initialement présent
$e = \sqrt{k_p t + e_{tc}^2} - e_{tc}$	$e = \sqrt{k_p(t + \tau) + e_{tc}^2} - e_{tc}$

$$\text{Avec } e_{tc} = \frac{k_p}{2k_l} \text{ et } \tau = \frac{e_0^2}{k_p} + \frac{e_0}{k_l}$$

## 9.5 Correspondances entre mesures d'épaisseur obtenues par différentes méthodes

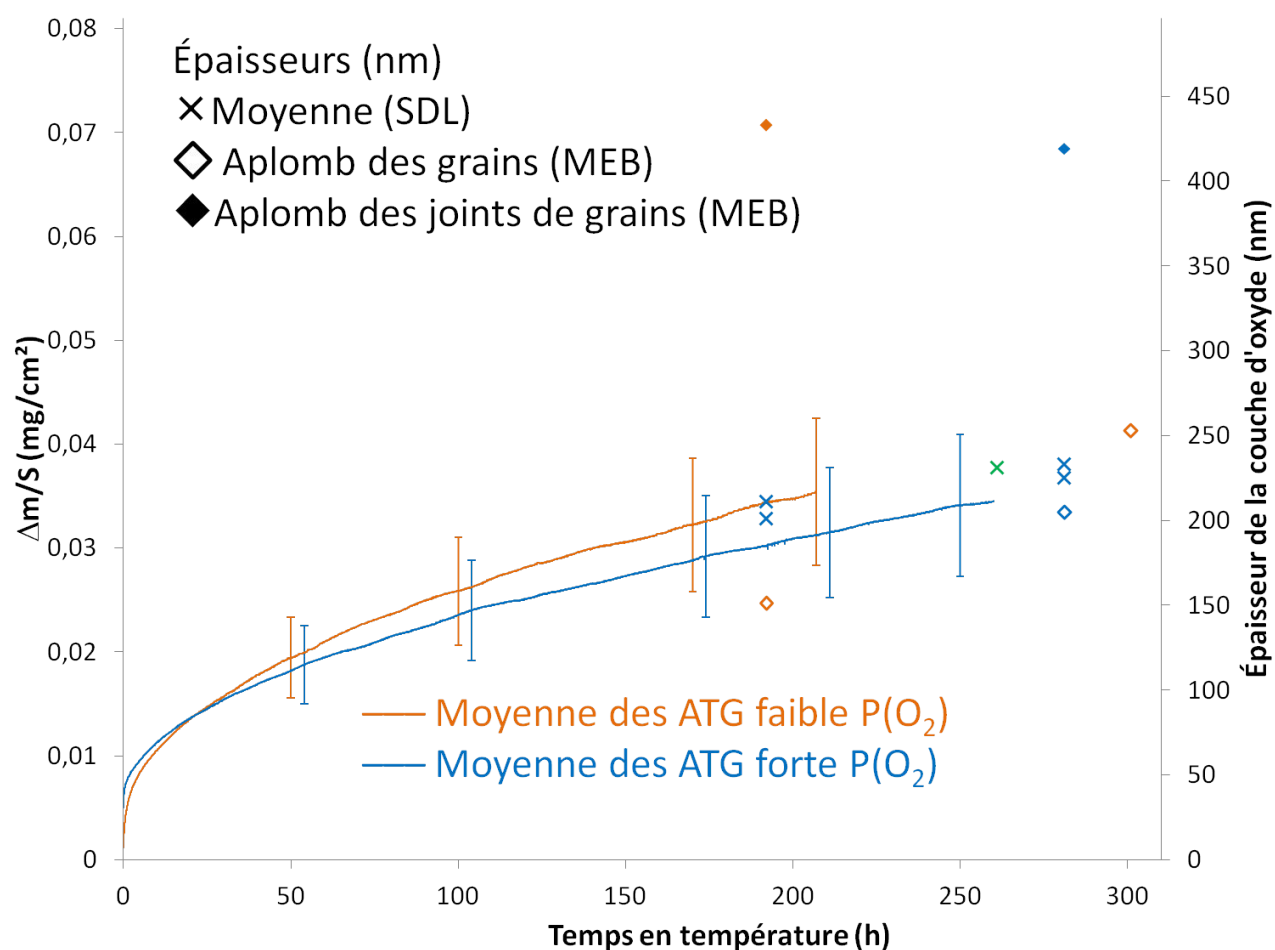


FIGURE 9.4 – Comparaison des zones de croissance différentes de la couche d'oxyde par différentes méthodes de mesures obtenues sous forte ou faible P(O<sub>2</sub>) respectivement en bleu et en orange.

## 9.6 Caractérisations photoélectrochimiques supplémentaires

### 9.6.1 Échantillon laminé 40%, poli 1200, oxydé 275 h sous faible $P(O_2)$

La présente caractérisation photoélectrochimique concerne un échantillon d'alliage 690 laminé à 40% puis poli avec du papier SiC de grade 1200 et enfin oxydé sous faible  $P(O_2)$  pendant 275 h. La cartographie présentée en [figure 9.5](#) est similaire à celle exposée en [figure 6.7](#) en p.143. Cette représentation tridimensionnelle permet de représenter en un seul ensemble de points la variation du photocourant (normalisé au maximum sur l'ensemble des points collectés) en fonction de l'énergie lumineuse et du potentiel appliqués à l'échantillon oxydé.

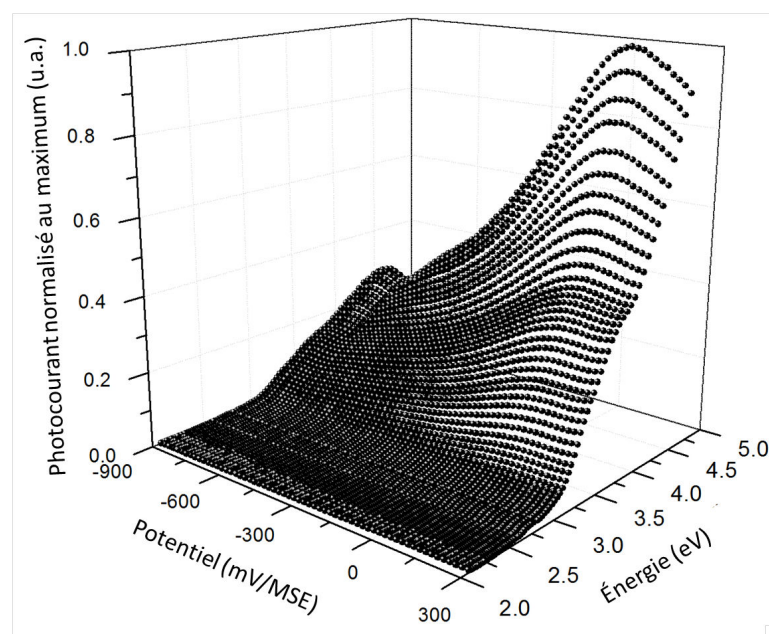


FIGURE 9.5 – Cartographie tridimensionnelle de l'évolution du photocourant en fonction de l'énergie et du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 303 h sous faible  $P(O_2)$ .

La normalisation du photocourant est ici effectuée au maximum mesuré sur l'ensemble des données collectées pour cet échantillon.

La [figure 9.5](#) met en évidence l'apparition d'un photocourant à partir d'une énergie lumineuse d'environ 3,0 eV. Il est visible qu'aux potentiels très négatifs (vers -900 mV/ESM) le photocourant est très faible. Il augmente ensuite jusqu'à atteindre son maximum à +100 mV/ESM pour une énergie de 4,6 eV. Ce comportement est typique d'un **semi-conducteur de type-n**. Le photocourant diminue au delà de +100 mV/ESM s'éloignant du comportement modèle ; Cette diminution du photocourant est à mettre sur le même compte que celle constatée pour l'échantillon poli miroir oxydé dans les mêmes conditions présenté en page 142.

La visualisation de différentes contributions de l'oxyde semi-conducteur au photocourant est plus facile à visualiser sur un graphique en deux dimensions ; ainsi, sur la [figure 6.11](#) en page 147, les courbes présentant le photocourant normalisé en fonction de l'énergie ont la même allure quel que soit le potentiel appliqué. Comme

dans le cas de référence présenté dans le chapitre 6 en page 142, trois contributions peuvent être dégagées de ces données. Les contributions, respectivement appelés  $C1$  et  $C2$  comme dans le cas de la caractérisation de l'oxyde ayant crû sur un échantillon avec un état de surface poli miroir, sont repérables à des ruptures de pente aux alentours de 3 et 4 eV.

Afin de mettre en avant ces ruptures de pente et afin de déterminer le gap correspondant à chacune, le tracé de la transformée linéaire<sup>3</sup> du photocourant est présenté en [figure 9.6](#). Les gaps correspondant à ces deux contributions sont les mêmes que dans le cas de l'oxydation avec un état de surface poli miroir : à 3,1 eV pour  $C1$  et 3,9 eV pour  $C2$ .

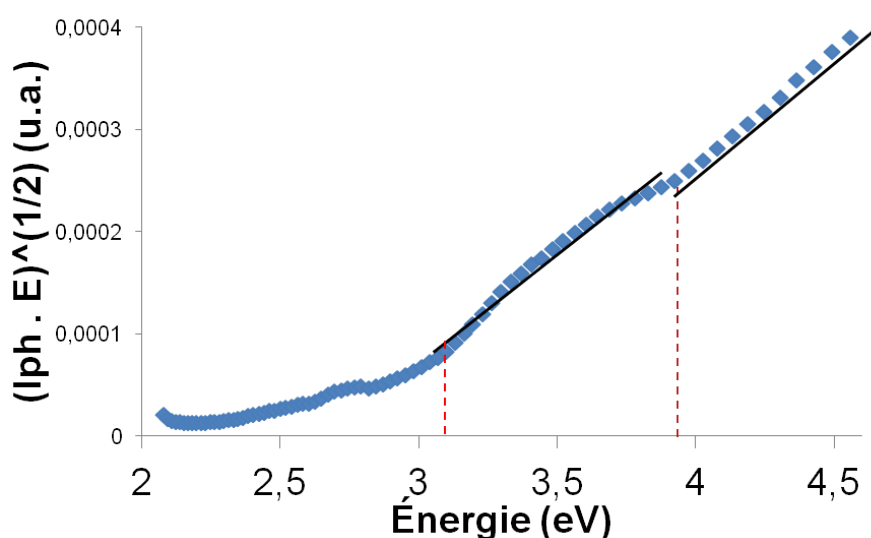


FIGURE 9.6 – Évolution de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour un potentiel appliqué de +200 mV/ESM à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 275 h sous faible  $P(O_2)$ .

La [figure 9.7](#) présente le photocourant puis la phase en fonction du potentiel pour une énergie de 3,7 eV (respectivement 4,6 eV) pour la contribution  $C1$  (respectivement  $C2$ ). Dans les deux cas, le maximum du photocourant est obtenu pour un potentiel de +100 mV/ESM ([figures 9.7a et 9.7c](#)) ; le photocourant croît vers les potentiels anodiques. De plus, le signe du photocourant ne change pas sur la plage de potentiel étudiée puis qu'aucune variation marquante de la phase n'est observable ([figures 9.7b et 9.7d](#)). L'oxyde constitué majoritairement de chromine présent sur un échantillon d'alliage 690 laminé à 40% puis poli au papier SiC 1200 et enfin oxydé 275 h sous faible  $P(O_2)$  est un **semi-conducteur de type-n**.

### 9.6.2 Échantillon poli miroir, oxydé 68 h sous forte $P(O_2)$

Afin d'avoir une première vision globale des évolutions du photocourant en fonction de l'énergie du faisceau incident et du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 68 h sous forte  $P(O_2)$ , la

<sup>3</sup>Calculée pour les transitions électroniques indirectes, c'est-à-dire  $n = 2$  comme présentée en [équation \(3.7\)](#) p. 52.

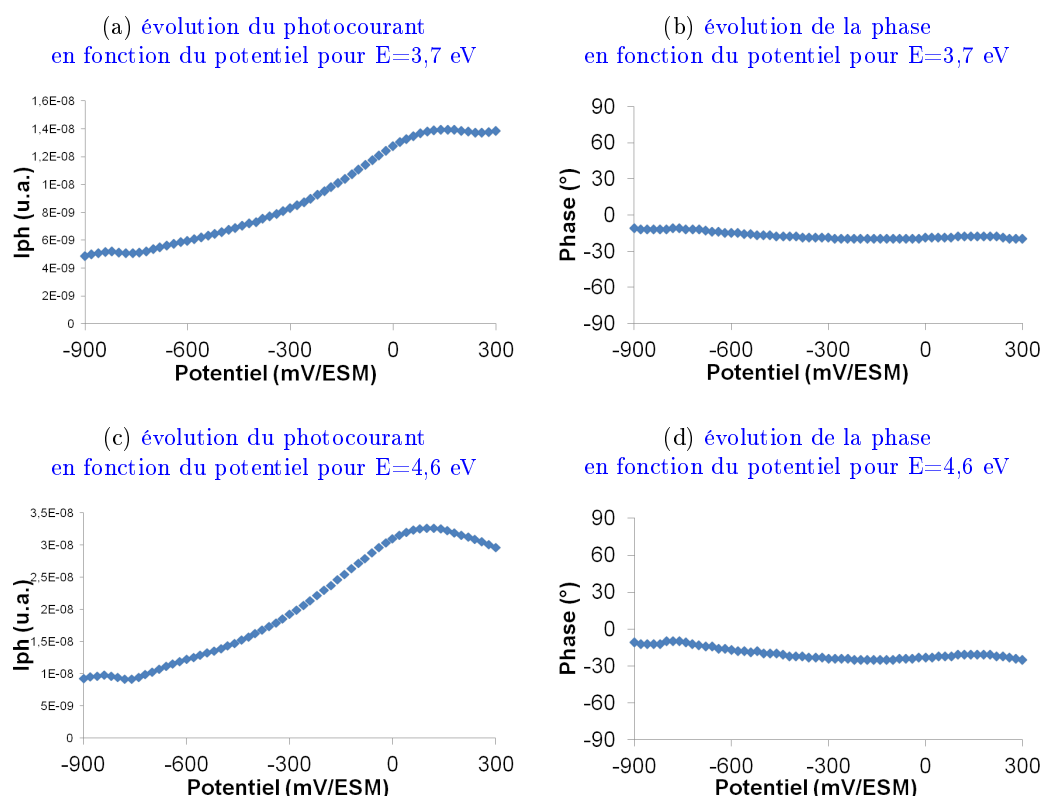


FIGURE 9.7 – Évolution du photocourant et de la phase en fonction du potentiel appliqué sur un échantillon d'alliage 690 laminé à 40% puis poli au papier SiC 1200 et enfin oxydé 275 h sous faible  $P(O_2)$ .

figure 9.8 présente une cartographie tridimensionnelle du comportement photoélectrochimique d'un tel échantillon. Il est tout d'abord notable que la présente cartographie est similaire à celle obtenue dans le chapitre 6 pour l'échantillon oxydé 292 h sous forte  $P(O_2)$ . L'évolution la plus marquante constatée dans la figure 9.8, par rapport au cas de l'échantillon oxydé 292 h, se situe vers les hautes énergies et pour les potentiels élevés : le photocourant atteint un maximum local (60% du photocourant maximal) pour un potentiel de +220 mV/ESM et une énergie lumineuse de 4,6 eV.

Par rapport aux deux autres caractérisations photoélectrochimiques effectuées sur des échantillons polis miroir puis oxydés sous faible ou forte  $P(O_2)$  pendant environ 300 h, la figure 9.9 qui donne les évolutions du photocourant normalisé en fonction de l'énergie pour divers potentiels semble être un cas intermédiaire. Pour une oxydation plus courte sous forte  $P(O_2)$ , le photocourant aux faibles énergies est plus proche de celui observé sous faible  $P(O_2)$ . En revanche, l'allure générale des courbes présentées en figure 9.9 est maintenue entre 68 et 292 h d'oxydation sous forte  $P(O_2)$ .

Les transformées linéaires présentées en figure 9.10a permettent de déterminer les gaps des différentes contributions semi-conductrices présentes dans l'oxyde ayant crû sur un échantillon poli miroir oxydé 68 h sous forte  $P(O_2)$ .



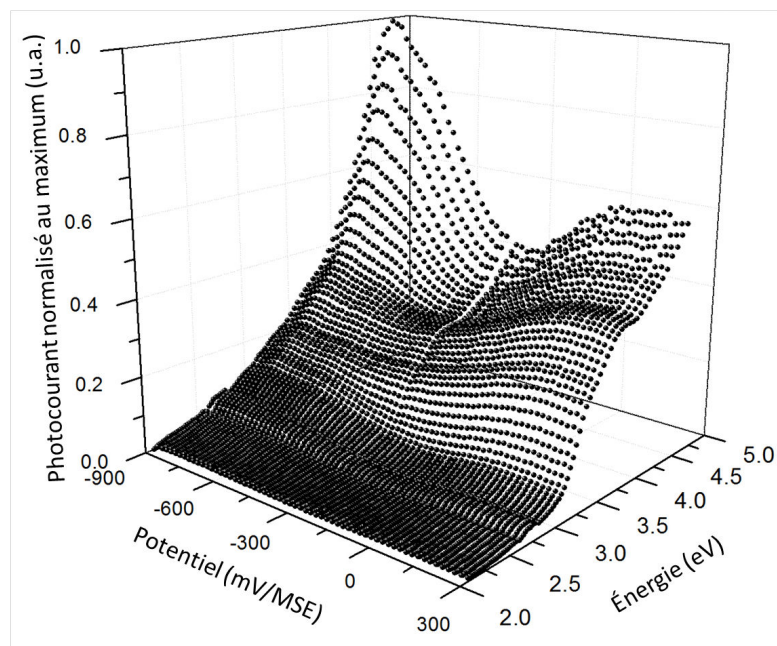


FIGURE 9.8 – Cartographie tridimensionnelle de l'évolution du photocourant en fonction de l'énergie et du potentiel appliqué à un échantillon d'alliage 690 poli miroir puis oxydé 68 h sous forte  $P(O_2)$ . La normalisation du photocourant est ici effectuée au maximum mesuré sur l'ensemble des données collectées pour cet échantillon.

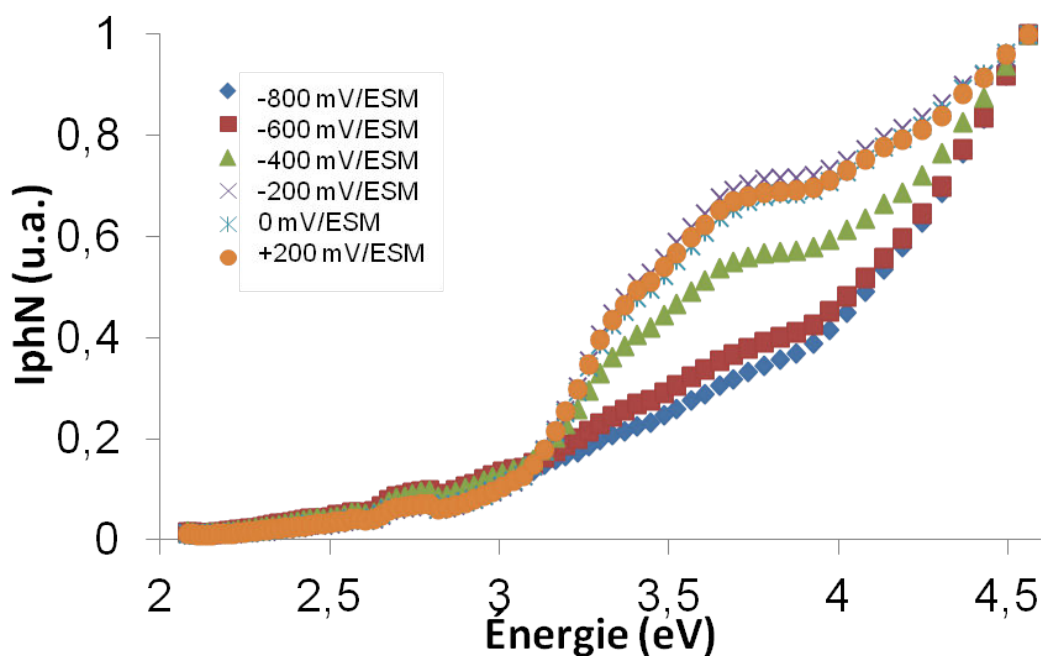


FIGURE 9.9 – Évolution du photocourant en fonction de l'énergie pour différents potentiels appliqués à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 68 h sous forte  $P(O_2)$ . La normalisation du photocourant est ici effectuée au maximum mesuré pour chaque valeur de potentiel.

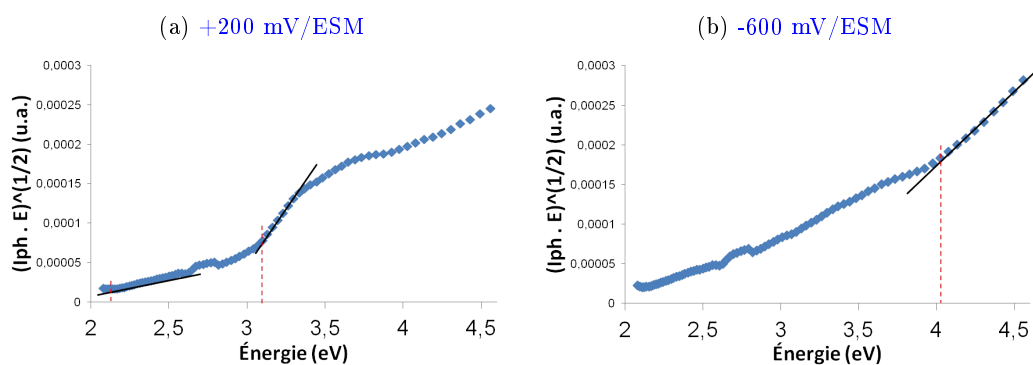


FIGURE 9.10 – Évolution de la transformée linéaire du photocourant en fonction de l'énergie pour des potentiels appliqués de +200 mV/ESM et -600mV/ESM à un échantillon d'alliage 690 poli miroir oxydé 68 h sous forte  $P(O_2)$ .

La [figure 9.10](#) permet donc d'extraire trois valeurs de gaps caractéristiques, comme dans le cas de l'échantillon oxydé pendant 292 h :  $C1$  et  $C2$  respectivement à environ 3,1 eV et 4,0 eV et la contribution  $C3$  à 2,1 eV.



## RÉSUMÉ

Les générateurs de vapeur des réacteurs à eau pressurisée (REP) sont constitués d'alliage à base nickel. La surface d'échange associée représente environ 75 % de l'aire totale du circuit primaire. Sous l'effet de la corrosion généralisée, des cations nickel sont relâchés dans l'eau de ce circuit. Lorsque ces cations sont exposés au flux neutronique du cœur du réacteur, ils sont activés en éléments radioactifs ( $^{58}\text{Co}$ ). La circulation puis l'incorporation de ces produits de corrosion radioactifs sur les parois du circuit primaire posent alors problème lors des interventions humaines durant les opérations de maintenance.

Le but de l'étude présentée ici est de créer par traitement thermomécanique une couche d'oxyde protectrice qui limite fortement le relâchement des cations nickel. L'influence de paramètres tels que la composition de l'atmosphère gazeuse lors du traitement thermique et l'état de surface initial de l'alliage considéré (laminage et rugosité de surface) a été étudiée. Les résultats présentés sont obtenus sur un alliage 690 oxydé à 700 °C sous deux atmosphères gazeuses de pressions partielles en oxygène ( $P(\text{O}_2)$ ) différentes.

L'étude des cinétiques d'oxydation par analyse thermogravimétrique (ATG), met en avant une cinétique parabolique peu dépendante de la  $P(\text{O}_2)$ . Un laminage de 20 % n'affecte pas la cinétique d'oxydation alors qu'un laminage de 40 % et une rugosité de surface plus forte sont responsables d'une prise de masse plus importante. Un marquage à l'or permet de déterminer que la croissance de la couche est majoritairement cationique. L'aspect général de la surface des échantillons oxydés observé par microscopie électronique à balayage (MEB) est similaire quelle que soit la  $P(\text{O}_2)$  : une couche d'oxyde continue d'aspect nanostructuré riche en chrome avec oxydation préférentielle du chrome le long des joints de grains de l'alliage sous-jacent. La spectroscopie de photoélectrons-X (XPS), la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) et la diffraction des rayons-X (DRX) mettent en évidence la croissance d'une couche de chromine ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et la présence à l'interface gaz/oxyde de cristallites avec une cristallographie de type spinelle. Pour une faible  $P(\text{O}_2)$  (de  $1 \cdot 10^{-6}$  à  $5 \cdot 10^{-6}$  bar) cette partie externe est riche en manganèse ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ) alors que des cristallites riches en manganèse, chrome, nickel et en fer viennent s'intégrer dans cette configuration lors d'oxydations sous une  $P(\text{O}_2)$  plus élevée (0,2 bar).

L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer des conditions de prétraitement sur l'alliage 690. Des échantillons ainsi traités sont testés en milieu primaire simulé et leur relâchement en nickel montre une nette baisse par rapport à des échantillons non traités thermiquement.

## ABSTRACT

Steam generator tubes in pressurized water reactors (PWR) are made of nickel based alloy and represent nearly 75 % of the primary coolant loop surface. Due to generalized corrosion phenomena, nickel cations are released in the primary loop water. After neutron flux exposure in the reactor core, nickel cations can turn into radioactive products, such as  $^{58}\text{Co}$ . If carried through the circuit, these radioactive products precipitate and contaminate the loop, making maintenance more difficult.

The present study goal is to form a very protective scale on the Alloy 690 surface by a pre-oxidation treatment performed at 700 °C. The impact of different parameters such as oxygen partial pressures of the gas used during high temperature oxidation (low  $P(\text{O}_2)=10^{-6}$  bar or high  $P(\text{O}_2)=0.2$  bar) and the initial surface state of the sample (cold-worked or surface roughness) is studied. To minimize nickel cation release, the scale obtained must be continuous, homogeneous, rich in chromium and nickel free. The oxidation kinetics, studied using thermogravimetric analysis (TGA), show the existence of parabolic law independent of  $P(\text{O}_2)$ . The sample's surface aspect, observed using scanning electron microscopy (SEM), is similar for all  $P(\text{O}_2)$ . Top views show a preferential chromium oxidation along the grain boundaries and the formation of a chromium rich oxide scale, confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and glow discharge optical emission spectrometry (GDOES); cross sectional views of the material exhibit holes beneath the oxide corresponding with the alloy's grain boundaries. The latter observation and an inert marking test with gold plots suggest a cationic growth of the oxide scale. X-ray diffraction (XRD) indicates the presence of chromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) for low and high  $P(\text{O}_2)$ . For low  $P(\text{O}_2)$ , a Mn and Cr spinel is observed near the outer surface. For higher  $P(\text{O}_2)$ , a similar spinel layer is made up of Ni, Fe, Mn and Cr.

Pretreatment conditions set to be applied on alloy 690 can be proposed thanks to the data collected. Samples, pretreated that way, are tested in simulated primary medium water and their nickel release is clearly cropping compared to non-thermally-treated samples.